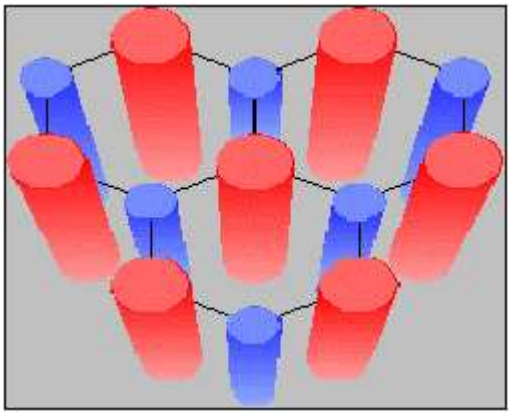
CONSTANTIN STĂNESCU

COMPLEMENTE DE FIZICA STĂRII CONDENSATE



EDITURA UNIVERSITĂŢII DIN PITEŞTI

LUCRARE EDITATĂ CU FINANŢARE ÎN CADRUL

PROGRAMULUI TEMPUS JEP 11243 - 96

Cuprins

Cuvânt înainte 3
1. Dislocaţii şi proprietăţi mecanice ale metalelor 4
2. Aplicaţiile fizicii temperaturilor foarte joase în electronică 13
3. Tranziţia izolator-conductor la compuşii metalelor de tranziţie 22
4. Proprietăţi electronice legate de structuri vitroase 36
5. Cristale fotonice 55
6. Proprietăţi optice ale unor materiale solide şi lichide 62
7. Cristale lichide şi aplicaţiile lor 87
8. Substanţe şi materiale magnetice 98
Bibliografie 109

Cuvânt înainte

Această lucrare a fost concepută ca fiind prima dintr-o serie de lucrări cu caracter monografic ce prezintă unele dintre domeniile de interes teoretic şi aplicativ din cadrul fizicii stării condensate.

Fizica stării condensate este domeniu foarte larg şi cu importante aplicaţii în domeniile de vârf ale tehnicii actuale, abordând subiecte dintr-o arie vastă: fizica lichidelor, fizica stării amorfe, fizica corpului solid cristalin şi făcând apel la toate celelalte domenii ale fizicii: mecanică, termodinamică, electricitate şi magnetism, fizică atomică şi nucleară, mecanică cuantică, etc.

Fără pretenţia de a acoperi întreg domeniul, idee de altfel utopică, au fost alese câteva teme de interes general, acestea fiind prezentate într-o manieră mai puţin abstractă şi cu accent pe aplicaţiile practice.

De altfel, pornind de la ideea că învăţarea fizicii implică şi un anumit grad de "vulgarizare" a ei, mai ales într-o primă etapă, am evitat o tratare abstractă a subiectelor, încercând descrierea în cuvinte a fenomenelor, fapt ce, evident, reduce rigurozitatea prezentării, dar pe de altă parte are şi un efect pozitiv în înţelegerea faptelor prezentate.

Această lucrare a fost elaborată ca o continuare a cursului de fizica corpului solid, predat studenţilor din anul IV ai secţiei de chimie-fizică, ea fiind utilă atât acestor studenţi cât şi celor care urmează cursurile de masterat în specializarea Fizica şi Chimia Materialelor.

1. Dislocaţii şi proprietăţi mecanice ale metalelor

Proprietăţile mecanice ale metalelor uzuale sunt mult inferioare proprietăţilor teoretice, obţinute plecând de la presupunerea existenţei unei aranjări perfecte a atomilor în reţea. De exemplu, se calculează că rezistenţa la forfecare a unui monocristal dintr-un anumit cristal are o anumită valoare, când, în realitate, determinările experimentale arată o valoare mai mică cu trei ordine de mărime. Metodele de investigare mecanice şi cele utilizate în metalurgie se dovedesc cu totul ineficiente pentru explicarea acestei aparente anomalii, singura cale de a o explica fiind cea a fizicii corpului solid, care oferă atât metodele cât şi instrumentele potrivite pentru studiul la scară atomică. Totuşi, materialele uzuale sunt prea complexe pentru a fi analizate în mod eficient la scară atomică. Numai monocristalele oferă posibilitatea calculului exact şi, cu mult înainte ca microscoapele electronice să se perfecţioneze suficient de mult pentru a fi utile în acest domeniu, se prevăzuse existenţa dislocaţiilor în cristale (Taylor şi Orowan, 1939-1940).

Metalele cristalizează frecvent în sistemul cubic cu feţe centrate (Al, Pt, Cu, Ag, etc.) sau în sistemul hexagonal compact (Be, Mg, Cd, Zn, etc.).

Aranjarea perfectă a atomilor în astfel de cristale este în formă de stivă, de tipul ABCABC ... pentru CFC, respectiv ABAB ..., pentru HC, unde planele A, B, C conţin atomi aranjaţi în aşa fel încât fiecare dintre ei are alţi 6 vecini de ordinul I, aşezaţi în vârfurile unui hexagon; planul de tip B, respectiv cel de tip C sunt translatate pe

direcţia uneia dintre mediatoarele laturilor hexagonului duse din centrul acestuia, pe o distanţă de două treimi din aceste mediatoare.

O alunecare relativă parţială a planelor reticulare dense pe o distanţă atomică produce o dislocaţie. De exemplu, în cazul ideal, deformarea unui cristal are loc prin alunecarea planurilor atomice unele peste altele. Se produce astfel o *alunecare unitate*, pe un plan de alunecare, dacă fiecare atom de-o parte a planului a luat locul ocupat de cel mai apropiat vecin în direcţia de alunecare. Astfel, alunecarea unitară lasă atomii în corespondenţă de-o parte şi de alta a planului de alunecare şi nu perturbă perfecţiunea cristalului. În majoritatea cristalelor, alunecarea nu este însă uniformă pe toată suprafaţa planului de alunecare.

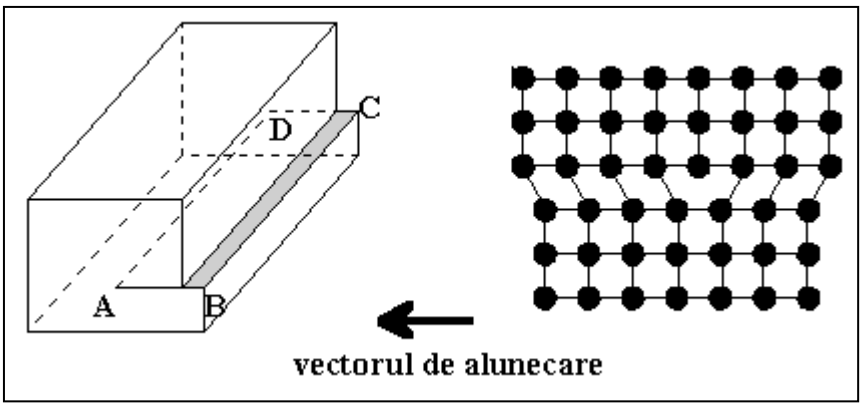


Figura 1. 1

În figura 1.1, alunecarea unitară nu se produce decât pe o porţiune a planului de alunecare; restul planului nu a alunecat. Linia AD este limita din interiorul cristalului a zonei care a alunecat. În jurul direcţiei AD, atomii nu mai au aranjamentul normal. Zona cu un

diametru de ordinul a 10 nm în jurul lui AD este o *dislocaţie*. De aici derivă şi definiţia dislocaţiei: *o dislocaţie reprezintă un defect liniar (unidimensional) al reţelei cristaline, care limitează în aceasta o regiune care a alunecat*.

Trebuie remarcat faptul că, dacă dislocaţia s-ar deplasa pe planul de alunecare de la o extremitate la alta a cristalului, acesta s-ar deforma, ceea ce arată legătura dintre dislocaţii şi deformarea plastică.

Pentru a preciza importanţa dislocaţiilor în deformarea plastică, este suficient să dăm câteva exemple.

1. Slaba rezistenţă la forfecare a cristalelor

O dislocaţie este o configuraţie care se poate deplasa într-o reţea. Mişcarea sa, ca aceea a unei vacanţe, furnizează o schemă comodă pentru descrierea deplasărilor unui mare număr de atomi; fiecare atom se deplasează cu o singură distanţă interatomică în timp ce dislocaţia parcurge un număr mare de astfel de distanţe. Mişcarea unei dislocaţii de-a lungul cristalului produce o deformare macroscopică în care cristalul cedează constrângerilor aplicate. Constrângerea necesară pentru a deplasa o dislocaţie este de mai multe ordine de mărime inferioară constrângerii necesare pentru forfecarea simultană a unui întreg plan de atomi faţă de un altul într-un cristal perfect.

2. Forjarea[1]

Dislocaţiile sunt înconjurate de câmpuri de constrângere elastică. Câmpurile de constrângere ale diferitelor dislocaţii

[1] Forjare = batere la rece, utilizată în metalurgie pentru modificarea proprietăţilor metalelor.

interacţionează puternic şi blochează dislocaţiile într-o configuraţie metastabilă. Constrângerea ce trebuie aplicată din exterior pentru a produce deformarea trebuie să fie suficientă pentru a face să treacă dislocaţiile de-a lungul câmpurilor de constrângere ale altor dislocaţii care i se opun. Dislocaţiile acumulate în timpul forjării la rece cresc deci duritatea materialului. Dacă se reduce densitatea dislocaţiilor, acestea nu se mai blochează unele pe altele şi se deplasează uşor. Dacă toate dislocaţiile ar fi eliminate, cristalul ar deveni foarte rezistent. În 1952, Galt şi Herring au făcut determinări prin care au arătat că cristalele de staniu cu dimensiuni de 1 μm au rezistenţa teoretică a cristalelor perfecte.

3. Efecte de impurităţi

Atomii de impurităţi difuzează spre dislocaţii. Atomii de dimensiuni mai mari decât constanta reţelei sunt atraşi spre regiunea dilatată din jurul dislocaţiei. Atomii de dimensiuni mai mici sunt atraşi spre regiunea comprimată. Cottrell a interpretat limita rezistenţei fierului drept momentul când dislocaţiile se separă de atomii de impurităţi care le înconjoară. Când dislocaţia s-a îndepărtat de impuritate, ea continuă să se deplaseze sub acţiunea unei constrângeri mai slabe, de unde variaţia pantei curbei constrângere-deformare (figura 1.2)

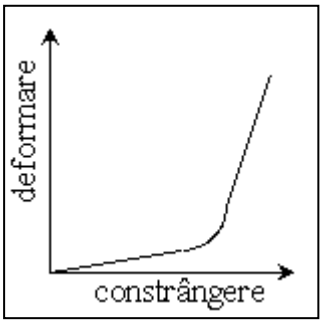


Figura 1. 2

4. Recoacerea

O ridicare a temperaturii permite dislocaţiilor să se deplaseze mai uşor şi să formeze configuraţii mai stabile (de energie mai

scăzută). Dacă două dislocaţii se atrag, ele pot să se reunească şi să se anihileze sau să formeze o dislocaţie unică (figura 1.3).

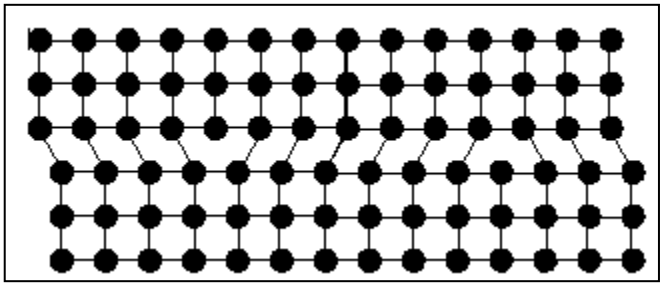


Figura 1. 3

În toate cazurile, are loc scăderea numărului de dislocaţii şi eliberarea de energie. Recoacerea şlefuieşte cristalul, eliminând dislocaţiile.

5. Poligonizarea

Dacă se curbează un cristal, se introduc dislocaţii care se repartizează mai mult sau mai puţin uniform pe plane de alunecare paralele (figura 1.4.a)

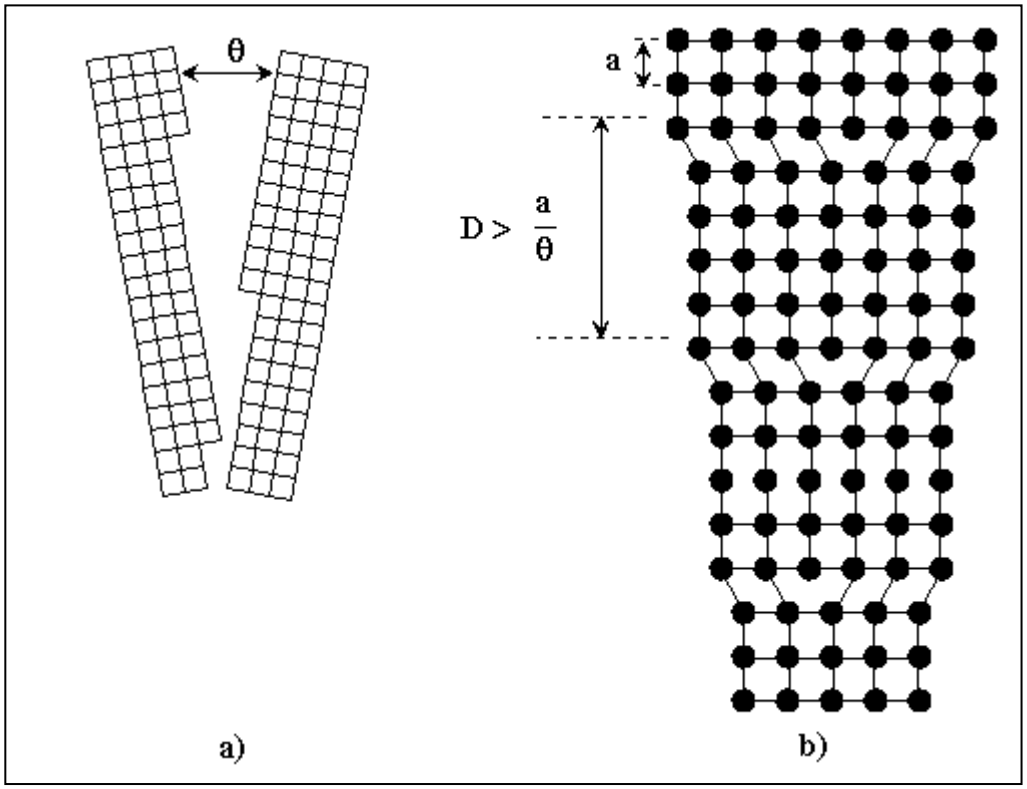


Figura 1. 4

În cursul poligonizării, dislocaţiile diverselor plane se aliniază unele peste altele, căci regiunile comprimate ale unei dislocaţii atrag regiunile dilatate ale altei dislocaţii vecine. Ele formează astfel o joncţiune de dezorientare uşoară. Energia pe dislocaţie este astfel mai scăzută şi cristalul este mai stabil. Se obţin de o parte şi de alta a joncţiunii două cristale de dezorientare uşoară reciprocă (figura 1.4.b.).

Exemple de dislocaţii

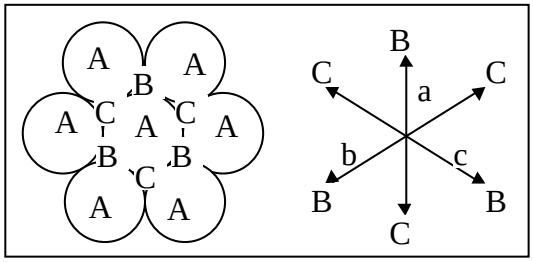
Orice dislocaţie poate fi explicată printr-o alunecare. După direcţia şi mărimea vectorului de alunecare, se deosebesc următoarele tipuri de dislocaţii:

1. Dislocaţia marginală (Taylor şi Orowan) (figura 1.1). Vectorul de alunecare este perpendicular pe linia de dislocaţie. Apare un plan reticular incomplet în cristal, a cărui limită este linia de dislocaţie.

2. Dislocaţia elicoidală (Burgers). Vectorul de alunecare este paralel cu linia de dislocaţie. Cristalul poate fi considerat ca un plan atomic unic, dispus elicoidal în jurul liniei de dislocaţie.

3. Dislocaţia mixtă

4. Dislocaţii imperfecte. Dacă într-o structură CFC se produce un defect de împachetare, astfel că în locul succesiunii ABCABC apare, de exemplu, o succesiune ABCBCABC, se poate considera că defectul a apărut pornind de la o alunecare AB. Vectorul $\overrightarrow{BC}$ este mai scurt decât vectorul $\overrightarrow{BB}$, care dă o dislocaţie marginală (figura 1.5).



Limita unui defect de împachetare în interiorul cristalului este o dislocaţie imperfectă (Shockley).

Figura 1. 5

Consideraţii energetice

Pentru a considera energia acumulată într-o dislocaţie, se asimilează regiunea perturbată (aproximativ 10 nm) cu un tub elastic şi se aplică ecuaţiile elasticităţii clasice. Acest calcul grosier oferă un ordin de mărime suficient al energiei acumulate în dislocaţie. Astfel, se găseşte că energia este proporţională cu pătratul vectorului de alunecare.

Pentru a satisface criteriul de stabilitate (energie minimă), reacţiile care au loc între dislocaţii cu vector mic de alunecare sunt dislocaţii imperfecte (Shockley).

Multiplicarea dislocaţiilor

Numărul dislocaţiilor într-un cristal de sinteză este în jur de $10^8 \div 10^9/m^2$, adică distanţa medie între două dislocaţii este de $10 \div 100$ μm. Dislocaţiile se deplasează pe astfel de distanţe foarte uşor. Într-un cristal puternic forjat, se poate atinge o densitate de 10^{14} dislocaţii/m^2, adică o distanţă de 100 nm între două dislocaţii vecine. Cum regiunea perturbată de o dislocaţie are un diametru în jurul a 10 nm, se poate concepe cu uşurinţă că mişcarea dislocaţiilor este dificilă

într-un cristal forjat. Dar dislocaţiile se pot multiplica şi prin alte procese, cum este, de exemplu, cel al mecanismului Frank şi Reed. Fie o linie de dislocaţie ancorată între două puncte (ancorajul se constată de exemplu în prezenţa impurităţilor sau a câmpurilor de constrângere ale altor dislocaţii). Dacă se exercită o slabă constrângere de forfecare, dislocaţia se deformează. Curbura creşte şi, din aproape în aproape, apare o dezvoltare de forma din figura 1.6.

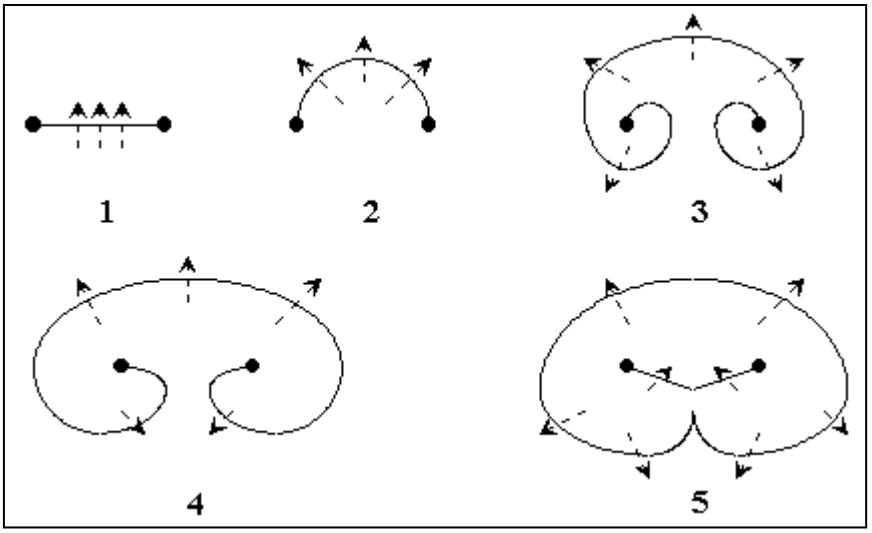


Figura 1. 6

În punctul de întâlnire, bucla se închide, în timp ce dislocaţia ancorată reproduce acelaşi proces. Formarea unor astfel de bucle de dislocaţie se poate observa cu uşurinţă la microscopul electronic.

Concluzii

Cunoaşterea dislocaţiilor este încă destul de recentă şi, deci, destul de incompletă pentru a răspunde la toate problemele pe care acestea le pun. Totuşi, ele se pot observa, număra, se poate studia

mişcarea lor la microscopul electronic şi pot fi chiar, într-o oarecare măsură, controlate.

Ideea de a obţine monocristale fără dislocaţii părea altădată utopică. În prezent, acest lucru este posibil. Proprietăţile mecanice ale acestor monocristale sunt proprietăţile teoretice ale unui cristal perfect. Totuşi, ele nu pot fi obţinute decât sub formă particulară: trichite[1] (whiskers). Trichitele sunt fibre monocristaline perfecte de 1 μm diametru şi lungime variabilă (în general, câţiva milimetri sau chiar câţiva metri în cazul carbonului). Plecând de la aceste fibre, se pot trefila fire sau pânze foarte rezistente (20000 kg/mm^2 , adică de 100 de ori mai rezistente decât cele mai bune oţeluri cu siliciu). Se pot prepara, de asemenea, materiale compozite asamblând un mare număr de trichite care acţionează asupra rezistenţei structurii precum tijele de fier în betonul armat. Problema este aceea de a stabili o legătură între trichite şi matrice. Rezultate interesante au fost obţinute în particular cu trichite de alumină inserate în aluminiu, în scopul obţinerii compatibilităţii chimice.

[1] Trichite = grup de minerale filiforme

2. Aplicaţiile fizicii temperaturilor foarte joase în electronică

Domeniul temperaturilor foarte joase se situează în general sub 20 K, unde agitaţia termică este mult diminuată; ca atare, orice fenomen fizic suficient de slab pentru ca el să fie "bruiat" de această agitaţie termică la temperaturi mai mari, poate fi observat la temperaturi foarte scăzute.

Astfel, un domeniu foarte indicat în aplicaţiile fenomenelor la temperaturi foarte joase este detecţia şi amplificarea semnalelor foarte slabe. O aplicaţie spectaculoasă a fost oferită de către primele comunicaţii prin satelit, care utilizau maseri funcţionând la temperatura heliului lichid (ceea ce necesita însă aprovizionarea cu fluide criogenice a staţiilor adesea îndepărtate de centrele de producţie).

Detecţia radiaţiei infraroşii este un alt exemplu. La măsurarea radiaţiei vizibile şi de lungimi de undă mai scurte, se pot realiza detectori bine adaptaţi şi care funcţionează la temperatura ambiantă. Cuanta de radiaţie este în acest caz mare faţă de kT şi se poate utiliza cu uşurinţă un proces fizic declanşat de radiaţie şi nu de energia de agitaţie termică. În infraroşul îndepărtat însă, cuanta de energie este mult mai mică şi detectorii trebuie să funcţioneze la temperaturi joase pentru a diminua zgomotul de fond.

Este cunoscut că numeroase materiale (metale şi aliaje) îşi pierd practic orice rezistenţă electrică sub o anumită temperatură, numită temperatură critică, caracteristică fiecărui material şi de o valoare

foarte mică (de obicei, câţiva K). Fenomenul se numeşte supraconductivitate iar starea în care se află materialul - stare supraconductoare. Un fir dintr-un astfel de material prezintă la capetele sale o cădere de tensiune nulă atunci când el este parcurs de un curent electric, iar dacă printr-o buclă dintr-un material supraconductor circulă un curent, acesta se menţine nemodificat un timp extrem de lung, fără pierderi.

Un material supraconductor expulzează din volumul său orice câmp magnetic exterior, cu excepţia unui strat superficial subţire (100 nm), în care câmpul şi curentul pot pătrunde (efect Meissner). Acest lucru poate fi înţeles într-o primă aproximaţie prin existenţa curenţilor superficiali induşi conform regulii lui Lenz şi care tind să se opună oricărei variaţii de flux în interiorul materialului în momentul stabilirii câmpului exterior. Cum aceşti curenţi nu întâlnesc nici o rezistenţă, ei persistă şi câmpul nu poate pătrunde în interior. Proprietăţile stării normale se pot restabili prin aplicarea unui câmp magnetic suficient de mare sau a unui curent suficient de ridicat. Pentru fiecare temperatură există deci un câmp critic şi un curent critic, caracteristic materialului.

Explicaţia fenomenului este dată de existenţa unui anumit cuplaj atractiv între doi electroni în material. Astfel, în mişcarea sa, un electron atrage ionii pozitivi ai reţelei. Uşoara deplasare a acestora din poziţiile lor de echilibru, în siajul electronului, poate atrage un alt electron. Calculul cuantic arată că această acţiune dintre doi electroni nu se poate face decât la distanţă relativ mare (câteva mii de distanţe interatomice). În plus, energia pusă în joc este mică faţă de energia de agitaţie termică a electronilor la temperaturi obişnuite, ceea ce explică

faptul că fenomenul nu se manifestă decât la temperaturi foarte scăzute. Se formează astfel perechi de electroni (perechi Cooper) de spini opuşi, care se comportă ca o singură particulă (o cuasiparticulă). Aceasta nu se mai supune principiului de excluziune al lui Pauli, pentru că spinul ei este întreg şi nu semiîntreg. Toate aceste perechi de electroni au tendinţa de a se "condensa" într-o singură stare cuantică., având funcţii de undă identice şi în fază. Avem de-a face astfel cu un nou tip de conducţie în care purtătorii de sarcină electrică liberi nu pot nici primi nici ceda energie pentru că funcţia lor de undă trebuie să rămână aceeaşi. Curentul poate trece fără pierderi, rezistenţa fiind nulă, întrucât aceste cuasiparticule nu mai interacţionează cu reţeaua (cu fononii).

Să considerăm doi supraconductori izolaţi unul de altul printr-un dielectric. Dacă se stabileşte o diferenţă de potenţial între aceştia, din punct de vedere clasic nu ar trebui să treacă nici un curent între ei. Totuşi, dacă grosimea dielectricului este suficient de mică, poate avea loc un efect tunel, permiţând unora din electroni să traverseze bariera izolatoare. Pentru metale normale, grosimea izolatorului ar trebui să fie de maxim 10 nm. Josephson a prevăzut, în 1962, că, dacă doi supraconductori sunt separaţi de un izolator de grosime şi mai mică (1÷2 nm), comportamentul ar fi unul special, dispozitivul astfel realizat fiind cunoscut sub numele de *joncţiune Josephson*. Cum faza electronilor trebuie să fie constantă într-un supraconductor dat, între cei doi supraconductori va exista o diferenţă de fază. Astfel, un curent va putea circula fără ca o diferenţă de potenţial să apară între ei, iar sensul şi intensitatea sa vor depinde de această diferenţă de fază. Totul

se petrece ca şi cum izolatorul ar deveni supraconductor el însuşi. Acesta este efectul Josephson în curent continuu.

Acest fenomen se produce şi dacă materialele sunt conductori normali. Un electron poate trece dintr-o parte în alta ca urmare a diferenţei de fază. Dar cum toţi electronii într-un metal normal sunt fermioni, ei se aranjează pe niveluri de energie diferite deci au funcţii de undă diferite. Fazele vor fi şi ele oarecare, fără nici o legătură unele cu altele. Ca urmare, un număr egal de electroni se vor deplasa dintr-o parte în alta şi în sens invers şi nu se poate detecta nici o tensiune.

Crescând curentul printr-o joncţiune Josephson, se constată că de la o valoare critică, I_c, apare o saturaţie a acestuia. La bornele joncţiunii apare o tensiune electromotoare şi energia consumată este emisă sub formă de radiaţie electromagnetică de frecvenţă dată de relaţia:

$$h\nu = 2eV \qquad (2.\ 1)$$

Această emisie este coerentă dar de putere foarte redusă (10^{-9} W)

Constructiv, o joncţiune Josephson se poate realiza foarte simplu prin metoda depunerii în vid din stare de vapori. Se foloseşte un suport de sticlă (foarte curată) pe care se depun 4 borne de argint, servind de contacte electrice, situate în colţurile unui pătrat. Se depune apoi sub forma unei benzi înguste ce uneşte două borne situate în colţuri opuse, un strat fin de staniu, se lasă apoi să se oxideze, ceea ce determină apariţia unui strat izolant de grosimea dorită, după care se depune un nou strat de staniu, sub forma unei benzi între celelalte două contacte de Ag. Joncţiunea Josephson este constituită de

regiunea de suprapunere a celor două benzi de staniu supraconductor, separate de stratul subţire de oxid.

Dacă se aplică un câmp magnetic perpendicular pe joncţiune, acesta va acţiona asupra funcţiei de undă a electronilor supraconductori prin intermediul potenţialului său vector. Se demonstrează că are loc în consecinţă o variaţie spaţială a fazei acestei unde în supraconductor.

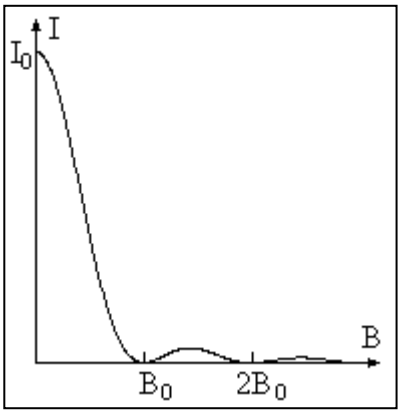


Figura 2. 1

Să considerăm că, în absenţa câmpului magnetic exterior, curentul prin joncţiunea Josephson este I_0. La o valoare $B_0/2$ a inducţiei magnetice a câmpului magnetic perpendicular pe suprafaţa joncţiunii, variaţia spaţială a fazei implică faptul că intensitatea curentului nu mai are aceeaşi valoare în diferite puncte ale joncţiunii. Curentul total este inferior lui I_0. Pentru valoarea B_0 a câmpului magnetic, contribuţia totală a curentului este nulă. Trebuie deci să existe o variaţie cuasiperiodică a intensităţii curentului în funcţie de câmpul magnetic, ceea ce a fost verificat experimental, dovedindu-se în acest mod fundamentarea previziunilor lui Josephson (figura 2.1).

Periodicitatea acestei variaţii a curentului prin joncţiune depinde de geometria acesteia, ea variind de la 10 la 100 μT pentru o joncţiune de 1 ÷ 0,1 mm. Trebuie notat că această periodicitate este asociată cuantificării fluxului magnetic. Se ştie că într-un metal, fluxul magnetic nu poate pătrunde decât prin cuante de

h/2e, adică în jur de $2 \cdot 10^{-15}$ Wb. Fiecărui minim al curentului îi corespunde faptul că o nouă cuantă de flux a penetrat în joncţiune.

Un dispozitiv ingenios, care permite reducerea considerabilă a perioadei de variaţie a curentului, constă în conectarea în paralel a două joncţiuni, astfel ca ele să formeze o buclă supraconductoare. Suprafaţa care intervine şi care determină periodicitatea este atunci aceea a buclei, astfel încât, cu suprafeţe de ordinul a 1 mm^2 se obţin perioade de $10^{-7} \div 10^{-10}$ T.

Au fost observate chiar periodicităţi de $2 \cdot 10^{-11}$ T cu o buclă de 1 cm^2 care permite decelarea variaţiilor de $10^{-13} \div 10^{-14}$ T, performanţe neegalate în magnetometria clasică. Un astfel de dispozitiv a fost numit SQUID (Superconductive Quantum Interference Device).

Aplicaţii

1. În 1956 s-a propus utilizarea unui fel de releu supraconductor: criotronul. Benzi supraconductoare înguste, perpendiculare, sunt separate de un strat subţire izolator. Ele sunt realizate din materiale diferite, astfel ca trecerea unui curent suficient printr-una, numită *control*, să facă posibilă tranziţia celei de-a doua, numită *poartă*, din starea supraconductoare în starea normală, prin intermediul câmpului magnetic produs. Combinând mai multe criotroane între ele, se pot realiza principalele funcţii logice necesare unui calculator electronic. Interesul dispozitivelor cu criotroane este acela că se pot dispune un număr foarte mare de elemente pe acelaşi suport, prin evaporări succesive în vid şi că disiparea energiei este foarte slabă. Dificultăţile tehnologice de realizare şi

reproductibilitate au întârziat până în prezent exploatarea pe scară largă a unor astfel de dispozitive. Totuşi, tehnologia actuală permite obţinerea unor plăci de 1 dm^2 pe care se pot dispune până la 150000 criotroane şi se speră obţinerea unor performanţe superioare.

Viteza de comutare a unui circuit criotronic este limitată în principal de rezistenţa şi inductanţa porţii, atunci când ea revine în stare normală. Este practic dificil să se coboare sub câteva zeci de ns.

S-a propus prin anii '60 o modificare ce ar permite ameliorarea performanţelor din punctul de vedere al rapidităţii. Este suficientă înlocuirea benzii poartă printr-o joncţiune Josephson. În absenţa curentului în circuitul *control,* se face să circule prin joncţiune un curent inferior curentului critic I_c. Faptul de a face să treacă un curent suficient prin control creează un câmp magnetic ce are ca efect, dacă este ales corespunzător, diminuarea puternică a curentului critic, astfel că joncţiunea devine rezistentă, şi aceasta într-un timp foarte scurt: câteva sutimi de ps.

Realizarea memoriilor calculatoarelor s-ar putea face în totalitate cu ajutorul criotroanelor asociate corespunzător. S-au realizat deja în laboratoare memorii supraconductoare cu strat continuu, al căror principiu de funcţionare se aseamănă cu cel al torului de ferită. Este cunoscut că în memoriile cu ferită, un element este constituit prin încrucişarea a trei fire (două de comandă – înscriere şi ştergere, unul de citire) care traversează un inel de ferită, material feromagnetic cu ciclu de histerezis

rectangular. Memoria cu strat continuu este alcătuită dintr-o foiţă subţire de staniu supraconductor. Pe una din feţe, se dispune o reţea cu ochiuri pătrate din fire de comandă, din plumb. Pe cealaltă faţă, un fir de lectură trece pe sub fiecare nod al reţelei. Toate aceste elemente sunt, bineînţeles, izolate unele faţă de altele. Dacă simultan circulă în cele două fire de comandă un impuls de curent electric suficient de intens, câmpul magnetic creat poate fi capabil să "spargă" suprafaţa continuă supraconductoare, adică să creeze local o zonă de conducţie normală. Această "buclă de flux" este persistentă, chiar după dispariţia curentului în firele de comandă, ea fiind echivalentă unui tor de ferită. Odată stabilită această stare, când se trece un impuls de curent printr-unul sau altul din firele de comandă, sunt posibile două cazuri: fie sensul curentului este astfel încât câmpul magnetic se opune celui creat de buclă şi atunci impulsul nu este comunicat liniei de citire, fie sensul este acelaşi şi un impuls este atunci transmis liniei de citire. S-au realizat astfel de structuri (memorii) conţinând zeci de mii de celule pe aceeaşi plachetă.

2. Amplificarea

Criotroanele pot, de asemenea, să servească drept elemente active în amplificatoare. Într-adevăr, tranziţia între starea supraconductoare şi cea normală nu este niciodată perfect bruscă, în funcţie de curentul de control. Se poate deci polariza criotronul în mijlocul acestui interval de tranziţie şi să se păstreze această polarizare printr-un circuit de reacţie inversă cuprinzând un filtru trece-jos. Rezistenţa circuitului poartă este atunci o funcţie de

curentul de control pentru frecvenţe superioare celei de tăiere a filtrului. În plus, cum se lucrează la temperatură foarte scăzută, caracteristicile de zgomot sunt excelente. De exemplu, pentru un amplificator lucrând la 100 Hz cu o lărgime de bandă de 10 Hz, se ajunge să fie detectat un semnal de $1{,}3 \cdot 10^{-18}$ V.

3. Circuite pasive supraconductoare

   Printre aplicaţiile cele mai ambiţioase, trebuie citate cavităţile rezonante de înaltă frecvenţă, care ar putea fi folosite pentru acceleratoarele liniare de particule. La fel, se pot aminti filtrele de frecvenţă înaltă, circuitele triplacă ce pot înlocui cablurile coaxiale, liniile de întârziere, etc.

4. Bolometre, magnetometre

   Primele bolometre erau construite dintr-un strat subţire supraconductor, depus pe un suport. Sub acţiunea radiaţiei de studiat, acest ansamblu se încălzeşte uşor, ceea ce duce la tranziţia stratului supraconductor în stare normală. Apariţia rezistenţei permite deci detecţia unei foarte slabe variaţii de temperatură. Acest dispozitiv a putut fi ameliorat datorită utilizării efectului Josephson, întrucât caracteristica curent-tensiune a acestuia este foarte sensibilă la radiaţie. O putere de $5 \cdot 10^{-13}$ W este astfel decelabilă pentru orice lungime de undă mai mare de 300 μm.

3. Tranziţia izolator-conductor la compuşii metalelor de tranziţie

În cele ce urmează, vom descrie calitativ pe scurt principalele teorii privind tranziţia izolator-conductor la compuşii metalelor de tranziţie, teorii grupate în două categorii: cele care au la bază teoria benzilor de energie şi cele care ţin cont de corelaţia electronică.

Există şi alte teorii (care se bazează pe modelele legăturilor chimice sau pe cel al interacţiunii electroni-fononi), mai puţin folosite şi care nu sunt expuse aici.

Un mare număr de compuşi ai metalelor de tranziţie suferă, când sunt supuşi unei variaţii de temperatură sau de presiune, o modificare relativ importantă şi rapidă a conductivităţii electrice. Astfel de materiale trec, atunci când temperatura sau presiunea ating o valoare critică, de la o stare de izolator la una de conductor.

Tranziţiile de fază electrică, numite şi tranziţii izolator-conductor, suscită în prezent un mare interes ca urmare a problemelor teoretice pe care le ridică dar şi din punctul de vedere al aplicaţiilor posibile ale unor astfel de fenomene.

Compuşii metalelor de tranziţie, oxizi, sulfuri, selenuri, telururi, oferă o mare varietate de proprietăţi. Structura lor cristalină variază, de la cea cubică, până la cea triclinică. Unii nu sunt stoechiometrici, ca

urmare a unei deficienţe în cationi sau anioni. Uneori, aceste defecte tind chiar să se ordoneze.

Dacă se studiază variaţia termică a conductivităţii, se ajunge la clasificarea acestor compuşi în trei categorii:

1. Compuşi care rămân izolatori sau semiconductori la orice temperatură: NiO, CoO, MnO, FeO, MnS_2, CuO, PdO, PtO, Mn_3O_4, Co_3O_4, Mn_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, V_2O_5.
2. Compuşi care rămân conductori la orice temperatură: TiO, VO, ReO_3, CrO_2, NiSe, NbO, $Mo_{17}O_{47}$, Mo_4O_{11}.
3. Compuşi care sunt izolatori la temperatură scăzută şi care devin conductori la temperatură ridicată: VO_2, V_2O_3, V_3O_5, V_4O_7, Ti_2O_3, Ti_3O_5, Ti_4O_7, Ti_6O_{11}, $MoTe_2$, NiS, NiS_2, FeS, CrS, Fe_3O_4, NbO_2, Mo_9O_{26}.

La această ultimă categorie, temperatura de tranziţie electrică variază de la 119 K, la FeO_4, până la 1070 K, la NbO_2, conductivitatea variind numai cu un factor de 20 la Ti_6O_{11}, dar cu un factor de 10^8 la V_2O_3.

Principalele probleme care apar sunt cele privitoare la explicarea acestei clasificări şi la legătura dintre proprietăţile fizice şi compoziţia chimică a acestor materiale.

Astfel, este necesară găsirea răspunsului la unele întrebări, dintre care cele mai importante sunt:

- care este originea stării de izolator la categoriile 1 şi 3 de mai sus ?
- sunt aceste stări compatibile cu teoria benzilor de energie în solide?

- care este mecanismul responsabil de schimbarea stării electrice la trecerea unui compus dincolo de o temperatură critică sau o presiune critică ?

Caracterului conductor îi este asociată noţiunea de electroni liberi, caracterului izolator fiindu-i asociată noţiunea de electroni legaţi.

Pentru electronii de pe straturile exterioare sunt posibile două stări energetice în aceste materiale: una este starea localizată, cealaltă starea liberă. Trecerea de la o stare la alta este bruscă sau treptată, în funcţie de material. Modelele teoretice care descriu stările localizate sunt bine adaptate la descrierea electronilor de pe stratul 4f al pământurilor rare, foarte legate de nucleu. Dimpotrivă, modelele descriind stările colective sunt mai potrivite descrierii electronilor s sau p, ale căror funcţii de undă respective sunt foarte apropiate. Electronii 3d ai compuşilor metalelor de tranziţie au un comportament intermediar. În unele cazuri au un caracter localizat, în altele un caracter liber, aşa cum arată clasificarea făcută la început.

Modelele teoretice care încearcă să explice tranziţiile izolator-conductor, a căror imagine simplificată o vom prezenta în continuare, se bazează pe faptele enumerate mai sus.

Modele teoretice

Este cunoscut că, atunci când atomii se apropie unii de alţii venind de la infinit, suprapunerea funcţiilor de undă electronice ale fiecăruia creşte pe măsură ce distanţa interatomică scade şi nivelurile

energetice discrete se lărgesc, transformându-se în benzi. Solidul astfel format este conductor dacă ultima bandă ocupată cu electroni este incomplet ocupată; dimpotrivă, el este semiconductor dacă lărgimea benzii interzise dintre ultima bandă complet ocupată şi cea următoare, complet liberă la 0 K, nu este prea mare faţă de energia de agitaţie termică, astfel încât, la T > 0 K, un electron cu energie suficientă să poată depăşi bariera de potenţial a benzii interzise trecând din banda de valenţă în cea de conducţie şi devenind astfel liber. Un izolator corespunde cazului când banda interzisă este foarte largă (> 3 eV).

În cazul oxizilor metalelor de tranziţie, benzile 4s şi 2p sunt distanţate la o valoare a energiei de aproximativ 20 eV. Între benzile 4s şi 2p se găseşte banda 3d, parţial ocupată cu electroni şi mai îngustă decât benzile 4s sau 2p. Astfel, toţi oxizii ar trebui, chiar la 0 K, să fie conductori, fapt contrazis de experienţă.

În cazul unui conductor (metal), variaţia rezistivităţii cu temperatura este de forma:

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha \cdot T) \;;\; \frac{d\rho}{dT} > 0 ;\; \rho \sim 10^{-8}\ \Omega\cdot m \qquad (3.\ 1)$$

Pentru un semiconductor,

$$\rho = C \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} \;;\; \frac{d\rho}{dT} < 0 \;;\; \rho \sim 10^{-2}\ \Omega\cdot m \qquad (3.\ 2)$$

În această expunere s-a neglijat efectul potenţialului electric creat de ionii negativi, asimilaţi cu sarcini electrice punctiforme şi acţionând asupra celor pozitivi. Acest efect este numit *efect de câmp cristalin.* Teoria câmpului cristalin presupune o interacţiune slabă între atomii vecini de ordinul I, altfel spus, electronii sunt consideraţi localizaţi în jurul unui nod atomic.

Dacă se ţine cont de acest câmp electric creat de ionii negativi O^{2-} în cazul oxizilor, rezultă că banda 3d, care completă conţine 10 electroni, se descompune în două sub-benzi, una de energie mai mică, numită $3dt_{2g}$ şi cealaltă, de energie mai mare, $3d_{eg}$, lucru valabil când câmpul electric posedă o simetrie octaedrică. Sub-banda $3dt_{2g}$ conţine 6 electroni, celeilalte rămânându-i ceilalţi 4 electroni.

Să considerăm compusul NiO, în care nichelul este în stare ionică, Ni^{2+} cu o configuraţie electronică $3d^8$. Câmpul electric de simetrie octaedrică descompune banda 3d, astfel încât sub-banda $3dt_{2g}$ este complet ocupată cu 5 electroni, în timp ce banda $3d_{eg}$ este doar pe jumătate ocupată, cu 3 electroni. Acest lucru ar trebui să se observe în comportarea de conductor a compusului. Dar NiO este un izolator !

Previziunile teoriei benzilor electronice sunt astfel adesea contrazise de proprietăţilor unora din compuşii metalelor de tranziţie, chiar atunci când se ţine seama de efectul câmpului cristalin. În continuare, iată câteva modele teoretice care încearcă să rezolve impasul la care s-a ajuns.

1. Modelul suprapunerii benzilor

Compuşii care prezintă o tranziţie de fază electrică sunt izolatori la temperaturi scăzute şi devin conductori la temperaturi mari, ceea ce ne poate determina să considerăm că lărgimea E_g a benzii interzise scade cu creşterea temperaturii şi se anulează când se atinge temperatura de tranziţie. Acest mecanism impune însă ca Eg să nu fie prea mare şi, în plus, ca benzile de valenţă şi de conducţie să se lărgească la creşterea temperaturii. Benzile nu pot însă să se lărgească

decât dacă reţeaua se contractă la creşterea temperaturii, ceea ce determină o mai bună suprapunere a funcţiilor de undă.

Acest fapt ar determina o tranziţie (urmând modelul considerat) treptată. Este, fără îndoială, cazul Ti_2O_3, dar este practic imposibil de conceput că mecanismul se aplică în cazul V_2O_3, la care tranziţia este extrem de bruscă.

2. Modelul deformării cristaline

Tranziţiile electrice sunt adesea acompaniate de o deformare a cristalului cu câteva procente, ceea ce are drept efect scăderea energiei sistemului. Faza la temperatură scăzută este atunci mai puţin simetrică decât cea de la temperatură ridicată. Teoria benzilor arată că prin scăderea gradului de simetrie a cristalului, benzi interzise pot să apară ca urmare în special a efectelor de câmp cristalin, ceea ce ar da naştere la o tranziţie izolator-conductor. În acest model, se demonstrează că E_g este o funcţie descrescătoare de numărul n de purtători excitaţi termic şi prezenţi în banda de conducţie:

$$E_g(n) = E_g(0) - \alpha \cdot n \qquad (3.\ 3)$$

Deci, când $n = \frac{E_g(0)}{\alpha}$, E_g se anulează.

Această variaţie a lui E_g se poate presupune dacă se remarcă faptul că electronii excitaţi nu mai participă la legătura homopolară iniţială. Astfel de distorsiuni au fost observate în VO_2, V_2O_3, dar acest model nu se poate aplica la materiale care nu prezintă schimbări de structură la tranziţia de fază (Ti_4O_7, Ti_2O_3)

3. Modelul magnetic

Într-o substanţă antiferomagnetică, adică într-o substanţă în care momentele magnetice ale atomilor sunt orientate alternativ, periodicitatea reţelei magnetice este dublă faţă de cea a reţelei cristaline (se poate considera că reţeaua cristalină este alcătuită din întrepătrunderea a două subreţele feromagnetice cu orientare opusă). Aceasta are drept efect modificarea structurii de benzi. Un electron cu spinul + ½ aflat într-o poziţie oarecare nu poate face salturi (prin efect tunel) decât în poziţii (noduri) corespunzătoare orientării – ½, ca urmare a principiului de excluziune al lui Pauli. Cum lărgimea benzii de conducţie este legată direct de posibilităţile de salt ale electronului, se poate considera că o ordonare magnetică poate perturba forma şi lărgimea benzii. Ar putea astfel apărea chiar o bandă interzisă. Acest efect trebuie să dispară la T_N, temperatura Néel de tranziţie antiferomagnetic – paramagnetic. La temperatura Néel, momentele magnetice atomice capătă o aranjare haotică, aleatorie. Dacă banda de conducţie la temperatură mai mare decât T_N este pe jumătate plină, la temperaturi mai mici decât T_N materialul se comportă ca un izolator, întrucât banda va fi divizată în două sub-benzi separate de o bandă interzisă iar sub-banda inferioară este complet ocupată.

În acest model, E_g scade când magnetizarea fiecărei subreţele descreşte. Putem astfel concepe că dacă numărul n de electroni liberi creşte, magnetizarea M(n) scade, căci un electron liber nu mai participă la momentul magnetic localizat (atomic).

$$E_g(n) = E_g(0) \cdot \frac{M(n)}{M(0)} \qquad (3.4)$$

Acest model se poate aplica în cazul NiS, care are o temperatură de tranziţie electrică de aceeaşi valoare cu temperatura Néel. Măsurători mai precise arată însă că ar fi vorba de dispariţia momentelor magnetice şi nu de o dezordonare a aranjării acestora.

Mecanismul nu se poate aplica însă în alte cazuri, cum este cel al NiO, antiferomagnetic ce rămâne izolator şi peste T_N şi nici în cazul fazelor izolator non-antiferomagnetic (VO_2).

Toate modelele prezentate până aici se bazează pe modificări aduse teoriei benzilor, reuşind să explice în anumite cazuri tranziţia de fază electrică; insuficienţa lor constă în principal în faptul că teoria benzilor este o teorie a electronilor singulari, în sensul că fiecare electron dintr-o bandă este presupus a se comporta ca şi cum ar fi singur, neresimţind prezenţa celorlalţi electroni; se neglijează astfel interacţiunea coulombiană dintre electroni, care împiedică doi electroni de a avea aceeaşi energie.

Lui N.F. Mott i se datorează meritul de a introduce efectul corelaţiilor electron-electron pentru interpretarea tranziţiilor electrice.

4. Tranziţia Mott

Mott a introdus (1949) într-o manieră semicantitativă respingerea dintre electroni. Tranziţia se bazează pe o localizare a electronilor când concentraţia acestora este mică. Un mic număr de purtători liberi nu poate exista la 0 K, căci un electron şi un atom care a pierdut un electron se atrag după un potenţial coulombian de forma:

$$V = -\frac{e^2}{\alpha \cdot r} \qquad (3.5)$$

unde α este o constantă dielectrică definită empiric, r fiind distanţa dintre electron şi atomul considerat. Prezenţa electronilor liberi modifică această atracţie creând un efect de ecran asupra potenţialului V, astfel încât acesta devine (conform teoriei Thomas-Fermi):

$$V_e = V \cdot e^{-\lambda \cdot r} \qquad (3.6)$$

unde

$$\lambda^2 = \frac{16\pi^2 \cdot m^* \cdot e^2 \cdot \sqrt[3]{n}}{\alpha \cdot h^2} \qquad (3.7)$$

în care m* este masa efectivă a electronului şi n concentraţia electronilor liberi.

λ este o funcţie monoton crescătoare de n.

Distanţa de acţiune a potenţialului V_e este comparabilă cu o mărime caracteristică atomului, cum ar fi orbita Bohr, $a_H = \frac{\alpha \cdot h^2}{4\pi^2 \cdot m^* \cdot e^2}$

În teoria lui Mott se arată că dacă $\frac{1}{\lambda} > a_H$, există o stare legată. Altfel spus, electronul rămâne localizat în jurul unui atom, neputând participa la conducţia electrică. În aceste condiţii, starea obţinută este aceea de izolator.

Dacă $\frac{1}{\lambda} > a_H$, $\frac{1}{\sqrt[3]{n}} > 4a_H$. $\frac{1}{\sqrt[3]{n}}$ este proporţional cu distanţa interatomică, d. Deci, pentru $d > 4a_H$, starea este de izolator. Factorul 4 nu este de fapt decât un ordin de mărime. Când n creşte, V_e devine prea mic pentru a conduce la o stare legată şi o tranziţie izolator-

conductor are loc când $\frac{1}{\lambda} = a_H$, adică $\frac{a_H}{\sqrt[3]{n}} \sim 0{,}25$. Cum existenţa unui mic număr de purtători nu este posibilă, tranziţia este bruscă, urmare a caracterului "cooperativ" al efectului de ecran.

Dacă într-o experienţă imaginară facem să scadă distanţa d conservând simetria cristalină, trebuie să aibă loc o tranziţie bruscă între starea de izolator şi cea de conductor. Dar, în general, constantele de reţea variază puţin cu temperatura şi ar trebui ca d să fie vecin cu valoarea critică $d_c = 4a_H$, pentru ca să apară o tranziţie Mott. Totuşi, s-a putut pune în evidenţă o tranziţie izolator-conductor foarte bruscă în NiO, atunci când materialul este supus unei presiuni de 2000 kbar, ceea ce are ca efect scăderea parametrului reţelei; nu poate spune însă dacă structura reţelei a rămas aceeaşi la astfel de presiuni.

Modelul lui Mott a fost reluat şi perfecţionat cantitativ în modelul lui Hubbard al electronilor s.

5. Modelul lui Hubbard (1961)

Ipoteza de plecare este aceea a existenţei unei benzi s ocupate pe jumătate. Singurele corelaţii avute în vedere sunt cele dintre electronii aparţinând aceluiaşi atom. Nu se ţine deci cont de repulsiile dintre electronii aparţinând unor noduri diferite. Un parametru important al teoriei este raportul Δ/U, dintre lărgimea benzii iniţiale (fără corelaţii), Δ şi energia de respingere coulombiană, U, interatomică. În teoria sa, Hubbard arată că, după valorile raportului Δ/U, există două benzi. Dacă U creşte, banda interzisă dintre cele

două sub-benzi creşte. Suprapunerea benzilor se produce pentru $\Delta/U = 1{,}15$. Cum banda interzisă se îngustează lent când Δ/U creşte, tranziţia trebuie să fie treptată.

Dacă se presupune un electron pentru fiecare atom, banda s este pe jumătate ocupată, sub-banda inferioară de energie mai mică fiind complet ocupată la 0 K; starea fundamentală este deci de izolator.

Contrar teoriei lui Mott, teoria lui Hubbard nu prevede o tranziţie bruscă. Aceasta rezultă mai ales din faptul că interacţiile interatomice sunt neglijate. Din punct de vedere experimental, ar trebui ca Δ/U pentru un material să fie vecin cu $\left(\Delta/U\right)_{\text{critic}} = 1{,}15$ pentru ca o tranziţie să poată să se producă.

Validitatea acestui model este încă nesigură. Un model mai potrivit pare a fi cel următor.

6. Modelul Falicov, Kimball, Ramirez

Acest model pleacă de următoarele ipoteze:

- în faza de izolator, electronii sunt foarte localizaţi şi dau naştere unui moment magnetic atomic, J_0;
- un electron poate fi excitat termic într-o stare liberă şi să contribuie la conductivitatea materialului, lăsând în locul său un gol localizat, momentul magnetic atomic devenind J;
- stările localizate şi libere sunt simultan prezente în cristal. Golul este presupus localizat; faza de izolator corespunde cazului când toate stările localizate sunt ocupate şi stările libere goale;

- un singur electron dintr-un nod poate fi excitat şi se neglijează respingerea între electronii nodurilor diferite.

Fie V energia necesară extragerii unui electron dintr-o stare localizată şi trecerii lui într-una liberă. Fie G energia de atracţie dintre un gol localizat şi un electron liber. G este un termen ajustabil al modelului. V corespunde lărgimii benzii interzise. Energia de excitare a unei fracţii n ($0 < n < 1$) de perechi electron-gol este:

$$E(n) = n \cdot V - n^2 \cdot G \qquad (3.\ 8)$$

pentru că electronii liberi sunt în număr egal cu golurile. Se arată că aceasta duce la o bandă interzisă fictivă, cu lărgimea:

$$E_g = V - 2G \cdot n \qquad (3.\ 9)$$

Dacă $G > V$, starea conductoare este stabilă. După valoarea raportului G/V, calculul complet al energiei libere arată că tranziţiile pot fi de primul sau de al doilea ordin.

Problema acestui model este următoarea: atracţia dintre electroni şi goluri este ecranată (cum s-a văzut anterior) de electronii liberi, astfel că G ar trebui să depindă de n, teoria presupunându-l totuşi constant. de altfel, o foarte mică variaţie a lui G este suficientă pentru a schimba caracterul gradual sau brusc al tranziţiei. Acest mecanism permite totuşi să ne dăm sema de comportarea unui anumit număr de materiale.

Date experimentale

Compuşii micşti $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ şi $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$, foarte studiaţi în prezent, prezintă un comportament remarcabil în funcţie de temperatură, de presiunea hidrostatică sau de concentraţia x în crom

sau titan. Ansamblul proprietăţilor observate permite trasarea diagramei de faze electronice, care arată că:

1. tranziţia în V_2O_3 este o tranziţie izolator – antiferomagnetic – metal;
2. la p > 25 kbar, tranziţia este suprimată, compusul rămânând conductor;
3. dopajul cu titan este echivalent cu o creştere de presiune iar cel cu crom cu o scădere de presiune;
4. în V_2O_3 pur, o a doua tranziţie, spre 500 K are loc; este vorba de o tranziţie conductor-izolator;
5. există un punct critic, analog celui observat la tranziţia lichid-gaz.

Alte măsurători complementare permit analiza mai detaliată a acestor aspecte. Dintre acestea, cele mai importante sunt:

- de reflectivitate optică, la care stărilor electronice localizate le corespund benzi de absorbţie, în timp ce stărilor electronice libere le corespunde frecvenţa de tăiere (frecvenţa ciclotronică, a plasmei, $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m^*}}$;
- de efect Hall, prin care se determină semnul şi concentraţia purtătorilor (mică în cazul stărilor localizate, mare în cazul celor libere);
- de susceptibilitate magnetică (urmând legea Curie-Weiss în cazul stărilor localizate sau de tip Pauli-Landau, independentă de temperatură, în cazul stărilor libere);

- de difracţie de raze X, de neutroni, efect Mössbauer (informaţii privind structura cristalină, structura magnetică şi proprietăţile locale ale nodurilor atomice);
- de rezonanţă magnetică nucleară (RMN) şi rezonanţă paramagnetică electronică (RPE), ce oferă informaţii cu privire la proprietăţile ionilor magnetici şi fenomene de relaxare;
- de căldură specifică, analiză termică diferenţială (caracterizarea ordinului de tranziţie);
- de fotoemisie (determinarea densităţii de stări).

4. Proprietăţi electronice legate de structuri vitroase

În ultimul timp, studii legate de stările vitroase au schimbat complet cunoştinţele şi imaginea pe care o aveam despre sticlă, acesta apărând acum ca o stare a substanţei ceva mai deosebită (particulară). Studiul sărurilor în apropierea punctului de topire, de exemplu, a permis înţelegerea mai precisă a topirii "păstoase", caracteristică sticlelor şi reprezentarea într-o manieră mai concretă a formării şi repartizării defectelor în reţea atunci când are loc vitrificarea (solidificarea).

Or, defectele reţelei constituie locurile unde se produc de preferinţă tranziţiile electronice. Trebuie deci să ne aşteptăm ca, datorită varietăţii construcţiilor moleculare simultan prezente într-o structură vitroasă, mergând de la ordinea cea mai riguroasă până la dezordinea cea mai avansată, gama foarte mare a energiilor de legătură să ofere un câmp de răspuns extrem de larg şi variat la excitaţiile exterioare.

Tipurile de defecte moleculare ce pot fi întâlnite în stările vitroase sunt foarte asemănătoare cu cele care se întâlnesc în cristale. Poate fi vorba de un defect intern al atomului: lipsa unui electron, de exemplu, excitat sau extras prin interacţiunea cu un foton, un gol în nodul ionic, determinat de o deplasare nucleară, dar cel mai adesea defectul rezultă dintr-o eroare de construcţie (cel mai des în sticla de oxid apare o vacanţă de oxigen, deci un ion negativ). Se poate produce precipitarea unor astfel de vacanţe dacă se produc defecte de tip

Schottky cu respingerea ionului în poziţie marginală, sau formarea simultană a unor clusteri[1] de impurităţi interstiţiale, dacă a avut loc apariţia unor defecte de tip Frenckel.

Pe scurt, se pune problema de a vedea cum fizica solidului, construită pe ideea centrală a unei structuri ordonate, rămâne aplicabilă la o structură dezordonată.

Mai întâi, trebuie ţinut cont de faptul esenţial că, în opoziţie cu structura cristalină a sărurilor de tip halogenură alcalină, cu compactarea lor densă, toţi oxizii, chiar sub formă cristalizată, susceptibili ca, prin topire urmată de răcire, să ducă la o structură vitroasă, au o structură mult mai puţin densă, prezentând numeroase locuri goale. Acestea sunt importante prin aşa-numitele obstacole sterice, care sunt direcţii covalenţiale impuse; cu titlu de exemplu, există în sticla vitroasă (oxidul de siliciu), ca de altfel şi în formele sale cristaline, cum este *cristobalitul*, tot atâtea locuri goale cât şi pline.

O plasare interstiţială este larg facilitată de prezenţa acestui vid structural. Sticlele suportă, fără pierderea coeziunii, un număr considerabil de defecte, de exemplu o proporţie de ordinul a 10^{-2}. Ele sunt apte de asemenea să absoarbă tot felul de impurităţi, ca o altă formă de defecte. Aceste diferite defecte sunt cele care suportă efectele electronice de care vom vorbi.

În mod firesc, apariţia erei nucleare a antrenat cele mai multe cercetări cu privire la interacţiunea radiaţie-substanţă şi, în acest mod a

[1] cluster = ciorchine

concurat la creşterea cunoştinţelor noastre despre proprietăţile cele mai intime ale sticlelor. Desigur, fuseseră observate mai demult unele fenomene cum ar fi cel care constă în faptul că anumite sticle expuse mai mult timp la soare capătă o tentă închisă. Se spunea că are loc procesul de "solarizare". Dar ştiinţa era destul de departe atunci, din lipsa înţelegerii mecanismelor, de a cunoaşte tot ceea ce această simplă observaţie presupunea.

Structuri vitroase

Mai întâi trebuie să lămurim conceptele actuale pe care specialiştii le-au degajat studiind structura vitroasă. Dacă timp de 30 de ani, începând cu anii '40, a dominat ipoteza lui Zacchariasen, ipoteză a reţelei tridimensionale cu caracter aleator, care îşi împarte de altfel explicaţia fenomenelor constatate cu teoria lui Lebedev, numită a cristalitelor, ipotezele actuale sunt mai nuanţate.

Observarea directă, devenită posibilă cu microscopul electronic, a permis descoperirea existenţei microdomeniilor diferit structurate, în toate sticlele, cum sunt oxidul de siliciu vitros, oxidul de germaniu, silicaţii, sticlele clasice sodocalcice, etc. Existenţa acestor granulaţii de ordinul sutelor de Å exclude în cazul oxidului de siliciu vitros ipoteza prezenţei cristalelor discrete de silicat sau de separare a fazelor cum este cazul particular al boro-silicaţilor. Se pare că ele sunt legate de natura însăşi a reţelei şi nu de eventualul său conţinut ionic.

Proba realităţii acestor granulaţii a fost adusă pe mai multe căi. Pentru a fi puse în evidenţă, trebuie evitată punerea eşantionului studiat în contact cu o atmosferă oxigenată şi umedă, când granulaţiile dispar, fapt datorat necoerenţei elementelor imaginii, determinate

vizibil de formarea superficială a unui gel. Se observă în acelaşi timp o creştere a dimensiunilor eşantionului. Ruptura în vid a unui eşantion de sticlă arată pe faţa virgină existenţa granulaţiilor de 100 Å, ceea ce subliniază o diferenţă de soliditate între ele şi mediul înconjurător. Persistenţa acestor granulaţii în sticlă sub formele curente este dovedită de exemplu în cursul procesului de polizare, când se observă că clivajul se produce în straturi de grosime de 100 Å.

Explicarea acestor granulaţii a fost căutată prin mai multe căi.

Pentru a înţelege comportamentul structural al unei reţele vitroase, este comod să se plece de la un model şi să se procedeze prin aproximări succesive. Vom pleca de la un model de halogenură alcalină solidă şi vom considera că topirea are loc brusc. Frecvenţa de absorbţie fundamentală în ultravioletul îndepărtat a unei astfel de sări este datorată electronului provenind de la anion şi captat într-o groapă de potenţial de rază r, limitată de cationii din jur. r este de ordinul de mărime al sumei razelor ionice cation-anion: $r \approx r^+ + r^-$. Atunci, energia $E = h\nu_1$, corespunzând frecvenţei de absorbţie fundamentală este dată de:

$$E = C + \frac{h^2}{8mr^2} \qquad (4.\ 1)$$

unde C este o constantă independentă de temperatură, h - constanta lui Planck şi m masa electronului.

Cum r^3 reprezintă un volum elementar, dată fiind densitatea ρ la temperatura considerată, rezultă:

$$r^3 \cdot \rho = ct. \qquad (4.\ 2)$$

Atunci,

$$E = A + B \cdot \rho^{\frac{2}{3}} \qquad (4.\ 3)$$

unde A şi B sunt constante independente de temperatură, determinate pornind de la datele experimentale.

Pe de altă parte, E poate fi determinat experimental plecând de la măsurători magnetooptice, adică măsurători de polarizabilitate electronică, unde intervine o măsurare a polarizării magnetice şi o măsurare a refracţiei, efectuată pentru o gamă de temperaturi acoperind topirea.

Or, dacă cele două curbe E coincid de la temperatura ambiantă, până spre 550° în cazul NaCl, de exemplu, adică mai mult de 200 grade sub punctul de topire, apare o diferenţă care devine frapantă după discontinuitatea topirii, în stare lichidă.

Cum nu putem presupune incorecte măsurătorile magneto-optice, trebuie să repunem în discuţia relaţia (4.3).

Scăderea iniţială a lui E cu creşterea temperaturii corespunde efectului de dilatare normală, apoi totul se întâmplă ca şi cum am introduce în calculul lui E o densitate prea mică.

Ipoteza care poate interveni aici pentru clarificarea lucrurilor este că asistăm la o pretopire, caracterizată prin apariţia rupturilor reţelei cristaline, făcând să apară zone de vid care nu afectează acţiunea de volum asupra lui $E = h\nu_1$ dar afectează densitatea macroscopică a sistemului care, după joncţiunea fisurilor (topire), se transformă în insule cu tendinţe mai mult sau mai puţin de alăturare.

Dacă această ipoteză este bună, se poate verifica făcând apel la un fenomen care face parte din efectele de suprafaţă. De exemplu, numărul de coordinaţie, adică numărul vecinilor de un anumit ordin care înconjoară un ion dat trebuie să fie sensibil la fenomenele de fisuri. Se ştie că distanţa între doi ioni ca şi numărul de coordinaţie se deduc din spectrele de difracţie de raze X aplicând transformata Fourier şi ajungând la o curbă de repartiţie radială.

Topirea unei sări, în ciuda aparenţei sale bruşte, pare deci să se pregătească dinainte prin rearanjări structurale şi să se prelungească după punctul de topire. Topirea bruscă este un eveniment particular şi senzaţional, luând locul acestei continuităţi pe care o regăsim în stare pură la starea vitroasă.

Pentru halogenurile alcaline, de exemplu, a fost posibilă urmărirea indirectă a procesului de fisurare, prin intermediul difracţiei de raze X şi constatarea că curbele Fourier arată maxime în poziţie fixă, dar de amplitudine descrescătoare în apropierea topirii. Aceasta înseamnă că distanţa medie între doi ioni practic nu se modifică, la dilatarea normală, în timp ce numărul de coordinaţie scade. El trece, de exemplu, de la 6 la 3,5 în LiF în acelaşi timp în care volumul creşte ceva mai mult de 20 %. Nu este deci o simplă dilataţie şi găsim aici dovada rupturilor în reţeaua cristalină odată cu apariţia spaţiilor vide. Topirea bruscă nu apare decât atunci când fisurile, unindu-se, suprimă orice coeziune a structurii. Este posibil, plecând de la căldura de topire, care este legată de suprafeţele nou create şi de variaţia volumului, să se determine dimensiunea insuliţelor lăsate între fisuri. Se găseşte un ordin de mărime de 10 Å pentru primele halogenuri care

prezintă un raport vid-plin minim. Acelaşi raţionament a fost aplicat la săruri având un anion oxigenat (SO_4^{--}, CO_3^{--}), care impune deja apriori prin constrângerile sterice ale golurilor structurale, care limitează aceste fenomene: numărul de coordinaţie şi densitatea variază mai puţin spectaculos şi insuliţele au mai multe zeci de Å. S-a putut deci face, prin continuitate, ipoteza că structurile de oxizi vitroşi care au multe goluri structurale, trebuie să prezinte la topire şi să conserve la temperatura ambiantă o astfel de structură lacunară, în insuliţe şi tocmai această structură granulară este cea care se observă.

În ceea ce priveşte insuliţele înseşi, au în sticlă o structură paracristalină, adică admit, în pofida regularităţii aranjării atomilor participanţi la construcţie, distorsiuni datorate efectelor de suprafaţă, care împiedică recunoaşterea unei ordini în aranjarea lor, toate defectele fiind respinse la frontierele domeniului.

Matematicienii au încercat un alt model care, într-o manieră curioasă, conduce la acelaşi rezultat. O foarte uşoară distorsiune a unghiurilor de valenţă a tetraedrului SiO_4 (109,5°), de altfel admisă în teoria lui Zacchariasen, conduce la o structură celulară dodecaedrică cu feţe pentagonale. Aranjarea acestor celule se face destul de aproximativ pentru un prim strat, dar face să apară distorsiuni din ce în ce mai importante pentru straturile succesive până la a provoca o ruptură spaţială încercuind un "grăunte" de dimensiunea de 100 Å.

Fluorescenţa structurală

Cazul în care sticla conţine în însăşi structura sa un element fluorescent este foarte interesant. Deşi se cunosc sticle în care aceste

elemente sunt atomi neutri, în general ei aduc această proprietate sub forma ionică.

Lantanidele introduse sub formă de oxizi dau prin straturile lor electronice subiacente, bine protejate de acţiunea reţelei, spectre de fluorescenţă tipice, puţin influenţate de compoziţia sticlei. Din contră, magneziul apare în sticlă sub două forme, Mg^{3+} şi Mg^{2+}, comportamentul său în fluorescenţă fiind deci puternic influenţat de condiţiile oxido-reducătoare ale topirii, dar legătura magneziului cu reţeaua influenţează de asemenea fluorescenţa sa care constituie atunci un indicator al structurii. Se obţin culori foarte variate, în funcţie de compoziţia sticlei şi construcţia sa.

Sensibilitatea la structura mai mult sau mai puţin slabă face să vireze culoarea de fluorescenţă spre lungimi de undă mari în reţele slabe.

Cu MnO_2, introdus într-o sticlă topită în condiţii oxidante, fluorescenţa este verde la sticlele silico-sodo-calcice ordinare, galbenă în alumino-fosfaţi, roşie în boraţii mai slabi.

Uraniul este utilizat de mai mult timp în sticle. Dar uraniul nu este fluorescent decât sub forma grupului uranil UO_2^{2+} (U hexavalent). Dacă compoziţia sticlei prea bogată în alcalin induce formarea uranatului, fluorescenţa dispare.

S-ar putea da multe alte exemple (dopajul cu samariu, ceriu, etc.) de proprietăţi fluorescente. Este vorba în toate aceste cazuri de tranziţii electronice instantanee suportate de unul din constituenţii sticlei şi care nu modifică cu nimic celelalte proprietăţi, care se

regăsesc, când încetează acţiunea radiaţiilor, în starea lor iniţială, singurele care intervin fiind fenomenele descrise.

Solarizarea

În anumite cazuri se poate produce o veritabilă reacţie fotochimică ce alterează într-un mod persistent proprietăţile sticlelor. Acest fenomen are loc în de sticlele solarizate. Este frecvent cazul când, în deşert sau în alte regiuni de puternică insolaţie, se găsesc bucăţi de sticlă prezentând o frumoasă culoare purpurie atunci când iniţial erau albe. Descrierea şi explicarea au fost făcute deja la mijlocul secolului trecut, dar sub o formă fenomenologică. În forma modernă, ea se rezumă astfel: este necesar ca în sticlă să fie prezenţi simultan un donor de electroni şi un acceptor, şi ca unul din cei doi ioni cel puţin, în forma finală, să aibă evident o bandă de absorbţie în vizibil. Sticla conţine mereu un pic de fier adus de obicei de nisip. Sub formă feroasă, acesta dă sticlei o culoare verzuie, care poate fi atenuată trecând fierul în formă ferică. În această formă, sticla capătă o slabă culoare gălbuie care poate fi compensată aproximativ prin suprapunerea unei slabe culori roz. Se spune că s-a făcut o decolorare prin compensare. Se utilizează piroluzita (MnO_2). În acest fel, se formează în sticla decolorată în acest mod, un cuplu donor-acceptor, Fe - Mn. Atunci:

$$Mn^{2+} + h\nu \rightarrow Mn^{3+} + e^-$$

$$\downarrow$$

$$\text{şi} \qquad Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$$

efectul decolorant dispare şi puternica coloraţie purpurie de Mn^{3+} domină. Acest proces se produce şi la cuplurile As şi Mn sau Fe sau

Ce. Practica a condus la evitarea în compoziţia sticlelor prezenţa unor astfel de cupluri.

Totuşi, se pare că nu este vorba numai de solarizarea sticlelor. Acest fenomen a fost reperat şi în sticle neconţinând un acceptor. Astfel, pentru prima dată vom întâlni rolul defectelor de structură.

Centri de culoare

Trecând de la sticla pură, SiO_2, la structura sticlelor clasice cu trei constituenţi fundamentali, oxidul de siliciu, soda şi varul, se produce o profundă modificare a structurii. Se poate reprezenta sticla pură ca o dantelă în trei dimensiuni în care fiecare atom de Si se găseşte legat de patru atomi de siliciu vecini printr-o punte de oxigen. Pentru a ne da seama că această înlănţuire indefinit repetată nu dă un cristal de cristobalit ci o sticlă, este suficient să introducem la un moment anumit o anumită dezordine în aranjament.

Dacă toţi atomii de oxigen prezenţi formează punţi de legătură, reţeaua este foarte solidă, de elasticitate aproape perfectă (resorturi de cuarţ topit) foarte viscos, chiar la temperatură ridicată.

Când se introduce un ion alcalin sau alcalino-pământos, suntem în situaţia de a introduce în acelaşi timp un ion de oxigen. Acesta este cel care ne interesează. Cationul este într-o oarecare măsură purtătorul necesar, dar parazit. În timpul unei fluctuaţii termice locale, o punte Si – O – Si se rupe şi, dacă un ion de oxigen se găseşte în vecinătate, el poate fi captat de siliciul rămas singur. Astfel, cei doi atomi de siliciu sunt separaţi, fiecare legat la un atom de oxigen jucând roluri simetrice şi reţinuţi între ei de prezenţa fluctuantă a cationului care

neutralizează sarcinile. Aceşti atomi de oxigen nu constituie punţi de legătură: structura este mai slabă, viscozitatea scăzând considerabil.

Or, în această construcţie, se pot produce defecte, un atom de oxigen poate lipsi din locul său normal. Totul se petrece atunci ca şi cum această vacanţă negativă ar fi un centru pozitiv. Acesta reprezintă un excelent acceptor pentru un electron care s-ar fi deplasat din poziţia sa. Frecvenţa de rezonanţă a electronului mai puţin legat de vacanţă în locul negativ decât de atomul pe care l-a părăsit, va aluneca din UV în vizibil. Se ştie că aceasta constituie într-un cristal un centru F sau un centru de culoare. Natural, în vecinătatea marilor defecte de reţea, în aceste structuri de insuliţe va exista cea mai mare şansă de a întâlni astfel de centri de culoare. Distanţa medie va fi deci de maxim ordinul sutelor de Å. Dacă aceşti centri ar putea constitui fiecare un purtător de informaţie, acest fapt ar constitui un progres serios în stocarea informaţiilor, realizată în prezent prin alte tehnici.

Este evident că poziţia electronului captat de vacanţă este destul de "inconfortabilă"; agitaţia termică putând provoca rapid o “rezolvare”, având drept consecinţă întoarcerea la poziţia sa normală a electronului deplasat.

Sticle fotosensibile

Dacă se urmăreşte conservarea coloraţiei obţinute sub efectul unei iradieri, nu trebuie urmărită stabilizarea electronului prin adâncirea gropii de potenţial a vacanţei, ceea ce nu ar duce prea departe, ci această groapă de potenţial trebuie utilizată pentru a provoca o reacţie puţin sau deloc reversibilă. Acesta este principiul pe baza căruia se realizează sticlele fotosensibile.

În aceste sticle, defectele-capcană sunt utilizate pentru a servi drept germene al unor precipitări, cristalizări, care pot transforma proprietăţile optice sau mecanice ale produselor iniţiale.

Cuprul, aurul, şi mai ales argintul, prin labilitatea electronilor lor periferici sunt elemente de elecţie pentru producerea unor astfel de efecte. O legătură intermediară este uneori necesară şi ea este asigurată de către oxidul de ceriu, ale cărui multiple stări de valenţă se acomodează cu aceste tranziţii. Astfel, sub acţiunea unui foton din domeniul UV, rezultă:

$$Ce^{3+} + h\nu \rightarrow Ce^{4+} + e^{-}$$

Electronul eliberat este temporar captat într-o lacună apoi în cursul unui tratament termic ulterior, de către Ag^{+}. Apariţia atomului neutru de Ag constituie un punct-imagine pe care îl putem apoi mări prin precipitare coloidală. O sticlă tipică va avea, de exemplu, între 50÷60 % SiO_2, 15÷20 % B_2O_3, 7÷10 % Al_2O_3, 2÷15 % Na_2O şi 0,3÷0,5 % Ag şi dopajul de ceriu.

De asemenea, se poate forma în jurul lui o precipitare de microfază cristalină producând o opalizare şi nu o simplă colorare. Această fază poate fi, de exemplu, fluorura de sodiu şi metasilicatul de litiu, dacă compoziţia reţelei este convenabilă. Se poate astfel trece progresiv de la o fază coloidală opalescentă la o veritabilă fază cristalină (foto-ceramică).

Sticle fotogravate

Faza opalizată prezintă o reactivitate mai ridicată ca aceea a reţelei netransformate. O dizolvare progresivă va acţiona de preferinţă asupra imaginii precipitate ca urmare a iradierii, restituind un fel de

clişeu tipografic de o extraordinară fineţe. Mai mult, atacul poate fi împins suficient pentru ca faza interesată să dispară complet, lăsând un gol. Luând în considerare numai extremele lanţului de tratare, se poate vorbi de lumină care străpunge sticla. Interesul unui astfel de tratament este mare: radiaţia activă (UV) traversează sticla în toată grosimea sa: practic nu are loc difuzie căci, dacă sunt induse capturi, ele nu interesează decât zonele punctuale la scară moleculară şi nu afectează nici o proprietate vizibilă a sticlei. Se poate vorbi de imaginea latentă în profunzime. Dezvoltarea se va face prin căldură şi atac pe cale chimică de-a lungul traiectoriei iniţiale a razei. Acest fenomen a primit un timp o aplicaţie în realizarea măştilor a unor tuburi catodice color.

Dacă ireversibilitatea fenomenului era necesară atâta timp cât era vorba de a obţine o imagine permanentă, el poate fi interesant prin obţinerea în timpul iradierii a unei schimbări care să dispară odată cu excitarea, adică obţinerea reversibilităţii. Acest fenomen este diferit ca aplicaţii faţă de cel văzut anterior, cu fluorescenţa, dar nu în esenţa lui. Sub influenţa fotonului, electronul emis sau excitat nu revine direct pe nivelul de plecare ci rămâne un moment pe ionul vecin, modificând culoarea. Este vorba de obţinerea unui efect de întunecare care se estompează mai repede sau mai încet în timp, în acelaşi timp el reproducându-se neîncetat. Un anumit echilibru se stabileşte la un anumit nivel. Fenomenul despre care este vorba în acest caz este fototropia şi substanţa este sticla fototropă sau fotocromă sau, încă, "sticlă cu transmitanţă variabilă".

De exemplu, sticla de boro-silicat conţinând slabe doze de halogenură de argint este preparată în astfel de condiţii încât

particulele de halogenură să fie cuprinse între 50÷300 Å. Sub aceste valori, sticla nu este fotocromă, iar peste aceste valori ea prezintă o opalescenţă mare. Cu particule de ordinul a 100 Å, concentraţia în halogenură este de 0,02 %, ceea ce reprezintă $4 \cdot 10^{15}$ particule pe cm^3, cu o distanţă medie de 600 Å. Procesul de formare a imaginii sau tentei este destul de diferit de ceea ce se petrece în fotografie, unde fotonul incident descompune în mod obişnuit halogenura în Ag, care serveşte în cursul developării drept germene de creştere a grăuntelui, în timp ce halogenura difuzează departe de cristalul original şi este apoi eliminat. Aici, halogenura *trebuie să rămână* în vecinătatea argintului pentru a putea să se recombine cu acesta în cursul agitaţiei termice. Echilibrul, adică intensitatea tentei de culoare este obţinut când rata de generare a centrilor de culoare este egală cu rata de recombinare. Cu cât radiaţia este mai intensă, cu atât coloraţia este şi ea mai intensă. Echilibrul se poate atinge mai rapid sau mai lent, revenirea la starea iniţială şi ea la fel. (ca aplicaţii se pot aminti aici geamurile cu viraj de culoare)

Sticle termoluminiscente

Există un alt grup de sticle susceptibile de a restitui prin agitaţia termică controlată şi sub formă luminoasă o energie radiativă profund stocată, acestea fiind sticlele termoluminiscente.

Am văzut că sticla este constituită dintr-o înlănţuire tridimensională ≡ Si – O – Si ≡, ale cărui punţi au fost rupte prin aport de oxigen suplimentar conducând la $Si - O^- : O^- - Si$. Cationul sau cationii care au adus acest oxigen (Ca^{2+}, $2Na^+$) sunt relativ liberi în reţea dar au o probabilitate de prezenţă maximă în vecinătatea rupturii.

Se poate considera că ei sunt destul de puternic legaţi prin atracţia coulombiană, căci energia necesară pentru a-i extrage este superioară energiei de activare la deplasările în cursul cărora cationul trebuie să străbată închiderile alveolelor scheletului silicios.

Dacă într-o astfel de reţea, aluminiul ia locul unui atom de siliciu într-un tetraedru de oxigen, AlO_4 este homomorf cu SiO_4, dar, contrar SiO_2, unde corespund 2 atomi de oxigen la unul de Si, Al_2O_3 implică un deficit de ½ atom de oxigen, deficit compensat de aportul de ½(Na_2O) . Pentru a se plasa în structură, aceşti atomi oxigen nu mai trebuie să taie o punte, structura putându-I absurbi dându-se tocmai un rol de punte de legătură

Dar prezenţa unor astfel de impurităţi de Al nu într-o sticlă alcalină ci în cea pură nu poate antrena un astfel de comportament. Aluminiul are în poziţia sa un electron în plus. Compensarea sarcinilor impune apariţia unui gol în altă parte. Acest gol corespunde unui nivel inferior benzii de conducţie a oxidului de siliciu. Dacă el captează un electron smuls aluminiului, acest electron nu poate reveni pe nivelul de plecare, aflându-se în banda interzisă. El se află într-o poziţie metastabilă, în care va rămâne mult timp. Dar în condiţia unei agitaţii termice suficiente, el poate sări peste nivelul inferior al benzii de conducţie şi să revină pe nivelul iniţial printr-o tranziţie radiativă, adică cu emisie de lumină. Această incursiune în banda de conducţie s-a dovedit reală, observându-se apariţia tranzitorie a conductibilităţii electronice în astfel de sticle. Ea este o conductibilitate stimulată.

Astfel, o sticlă de oxid de siliciu dopat cu aluminiu supusă unei iradieri X sau γ; stochează o imagine care nu mai poate fi ştearsă decât

prin încălzire la o anumită temperatură sau prin excitarea de către fotoni de lungime de undă mare. În primul caz avem fenomenul de termoluminiscenţă propriu-zis, în al doilea revenirea poate constitui un transformator de imagine.

Pusă pe o placă caldă (~ 200°), o sticlă termoluminiscentă prezintă o primă emisie instantanee localizată în vecinătatea contactului, datorată excitării fotonilor din domeniul infraroşu, apoi o emisie generală, datorată efectului termic.

Numeroase sticle dopate convenabil prezintă fenomenul care se traduce prin diferite culori.

Sticle stabilizate

În cazurile evocate mai sus, se caută utilizarea fenomenului, fie pentru obţinerea culorilor permanente sau tranzitorii, fie pentru emisia luminii, dar sunt cazuri când aceste efecte sunt supărătoare şi trebuie, dimpotrivă, evitate. Este cazul sticlelor utilizate în domeniul tehnicilor nucleare. Sub acţiunea radiaţiei γ, de exemplu, toate instrumentele din sticlă se înnegresc, printr-o solarizare pronunţată. Coloraţia sticlei apare de la doze de ordinul miilor de Roentgen. Este vorba de electroni emişi prin efect fotoelectric (intern), prin absorbţia fotonilor γ, electroni care sunt ulterior captaţi de defectele reţelei, generând centri de culoare în banda 440 ÷ 600 nm. Aceşti electroni sunt "smulşi" atomilor de oxigen din sticlă. Dacă un acceptor se găseşte pe traiectorie, el poate capta un electron, înainte ca acesta să fie captat de o vacanţă şi, dacă noul ion format nu absoarbe în vizibil, se poate astfel proteja sticla de înnegrire.

Acceptorul tipic este ionul de ceriu, care trece astfel din starea Ce^{4+} în starea Ce^{3+}. Rolul său este, de altfel, mai complex; se pare că, dacă Ce^{4+} captează electroni, labilitatea electronilor 4f ai ceriului îl face pe acesta apt de a capta el însuşi goluri. În orice caz, oxidul de ceriu utilizat într-o proporţie slabă în sticlă (de ordinul 1 %) stabilizează această sticlă până la doze depăşind un miliard de rad.

Sticle utilizate în dozimetrie

Faptul că o sticlă nestabilizată se colorează progresiv sub acţiunea radiaţiei nu putea rămâne fără aplicaţii, acestea fiind în domeniul dozimetriei. În acest scop, este de preferat să existe o variaţie cât mai slabă (de preferat nulă) a temperaturii ambiante, pentru a putea face măsurători mai sensibile în timpul cumulării, pentru a avea o gamă mai largă de sensibilitate, şi o mai bună independenţă de densitatea radiaţiei. Toate acestea au dus la adăugarea în sticla standard a diferitelor elemente cum sunt cuplurile Fe-Mn dar şi vanadiu temperat de ceriu. Densitatea optică poate ajunge de la 0,09 pentru o iradiere de 10^5 r, la 1,25 pentru $7 \cdot 10^6$ r. Măsurarea dozei primite se face prin metodele densitometriei, sau, mai grosier, prin colorimetrie.

Sticle laser

Revenind la emisia de fluorescenţă, trebuie precizat că, în mod obişnuit revenirea radiativă, după excitare, a electronilor în starea fundamentală se face aleatoriu dar, în anumite condiţii, emisia se declanşează în avalanşă şi într-un timp foarte scurt, producându-se un efect laser.

Efectul obţinut iniţial în rubin şi care dă densităţi de radiaţie de milioane de W/cm^2, a condus imediat la cercetări în privinţa laserilor de putere. Aceştia ar necesita însă cristale de dimensiuni mari şi de puritate şi omogenitate ridicate, care nu ar putea fi obţinute tehnologic, motiv pentru care s-a trecut la încercări asupra sticlei, cu atât mai mult cu cât se căuta o reţea fără nici un fel de defecte de mari dimensiuni.

Or, sticla nu este cea care poartă proprietatea, ca de altfel nici rubinul, în care cel care determină efectul laser este cromul. Pentru sticlă, cel mai indicat a părut a fi neodimul. Cum ar putea să se comporte acest element de dopare imersat într-o structură dezordonată, atunci când cromul se găseşte înconjurat de o structură foarte regulată în rubin ? Dar, după cum s-a văzut, caracterul dezordonat al structurii sticlei nu apare decât atunci când se consideră un volum mare, adică atunci când se observă fenomene pe o distanţă mare. Pe distanţă mică, se observă o structură cuasiordonată. Din faptul că structura 4f a norului electronic al neodimului activ la efectul laser este bine protejată de stratul periferic, electronii activi nu sunt practic sensibili decât la acţiunea vecinilor cei mai apropiaţi. Aceştia prezintă simetria dorită pentru ca coerenţa să nu fie afectată şi astfel, sticla dopată cu neodim să prezinte efect laser.

Şi alte substanţe dopante pot fi utilizate la temperaturi joase, precum: yterbiul, holmiul, gadoliniul, dar numai neodimul prezintă efect laser la temperatura mediului ambiant. Sticla poate conţine 0,5 % Nd_2O_3. Ea absoarbe atunci în regiunea 575 ÷ 585 nm şi prezintă o fluorescenţă cu lungimile de undă 880, 1060 şi 1390 nm. Timpul de

viaţă în starea excitată este mare (1 ms) şi emisia stimulată se produce la 1060 nm.

Densitatea ionilor activi este ridicată, omogenitatea barelor de sticlă laser este excelentă. Aceasta face din sticlă o structură interesantă în mod deosebit.

Totuşi, ca urmare a puterilor mari, apare un efect neliniar, care constă în dependenţa indicelui de refracţie de componenta electrică a câmpului: indicele creşte în câmpuri intense. Dacă, urmare a condiţiilor de pompaj sau de declanşare, frontul de undă are o intensitate maximă de-a lungul axei, se produce o focalizare, o concentrare a frontului de undă spre axă şi fasciculul se autocolimează până ce atinge o densitate de ordinul 1 GW/cm^2, ceea ce provoacă rupturi ale reţelei însăşi, Crăpături, bule, s-au constatat în astfel de bare de sticlă, după un anumit timp de funcţionare

5. Cristale fotonice

Este binecunoscută proprietatea structurilor cristaline, de a permite electronilor din aceste structuri numai anumite valori ale energiei, din domenii numite "benzi energetice permise", separate unele de altele de "benzi energetice interzise". Ea este datorată structurii periodice regulate tridimensionale în care sunt aranjaţi atomii cristalelor.

Plecând de la analogia dintre comportarea unui ansamblu de electroni şi a unuia de fotoni, precum şi de la aspectul evidenţiat mai sus, cercetătorul american Eli Yablonovitch a imaginat într-un studiu teoretic, posibile structuri periodice, alcătuite din mici sfere, bare, sau reţele de galerii tubulare de dimensiuni foarte mici practicate într-un material, care ar prezenta pentru lumină o bandă interzisă (motiv pentru care el a numit aceste structuri "materiale cu bandă interzisă fotonică" sau "cristale fotonice").

Coeficientul de transmisie al unui astfel de cristal fotonic scade drastic (la valori de ordinul 10^{-5}) într-un domeniu de frecvenţe dependent de perioada structurii, ceea ce înseamnă că, în această bandă de frecvenţe ale radiaţiei incidente materialul este practic complet reflectător (coeficientul de reflexie este mai mare decât 0,9999).

Trebuie spus că astfel de dispozitive optice cu reflexie foarte bună ($R > 99,5\ \%$) fuseseră obţinute sub forma structurilor "sandwich", realizate dintr-o succesiune alternativă de lame "sfert de

undă" din materiale de indice de refracţie diferit, ele reprezentând tocmai o structură periodică caracteristică materialelor cu bandă interzisă fotonică. Problema, pentru aceste structuri, cunoscute sub numele de "oglinzi Bragg" este însă faptul că proprietatea de reflectivitate foarte mare este prezentă numai pentru o anumită lungime de undă (practic, o bandă foarte îngustă), care, în plus, este variabilă, în funcţie de unghiul de incidenţă. Acest lucru este datorat faptului că structura periodică este unidimensională.

La materialele cu bandă interzisă fotonică cu structură periodică tridimensională, structura periodică pe care o "vede" radiaţia incidentă este practic aceeaşi, oricare ar fi unghiul de incidenţă al acesteia; ca urmare, interferenţa constructivă a undelor reflectate de diferite plane ale structurii face ca amplitudinea undei reflectate să fie maximă indiferent de unghiul de incidenţă, acest lucru având loc pentru lungimi de undă comparabile cu perioada structurii.

În lucrarea deja citată se arată că, pentru a obţine o reflexie practic completă la orice unghi de incidenţă, trebuie îndeplinită o condiţie suplimentară şi anume aceea ca raportul dintre indicele de refracţie al mediului pe care are loc reflexia şi indicele de refracţi e al mediului din care provine unda reflectată* trebuie să fie mai mare decât 2.

Faptele prezentate au fost confirmate şi în alte lucrări, în care se demonstrează că cea mai convenabilă structură periodică tridimensională este cea a diamantului.

---

* Acest raport este numit contrast de indici

Prima realizare practică a unui material cu bandă interzisă fotonică îi aparţine tot lui Yablonovitch, care a folosit plexiglas în care a practicat găuri cilindrice paralele şi echidistante, pe trei direcţii diferite, orientate simetric circular, sub un unghi de 35º faţă de o axă de referinţă. Sistemul astfel obţinut are o simetrie de rotaţie cu o axă C_3 şi prezintă un spectru de transmisie de forma celui din figura 5.1, din care se constată că banda de frecvenţe interzisă, în care materialul prezintă o reflectivitate practic completă (> 0,9999), este centrată în jurul frecvenţei de 15 GHz, corespunzătoare unei lungimi de undă de aproximativ 2 cm.

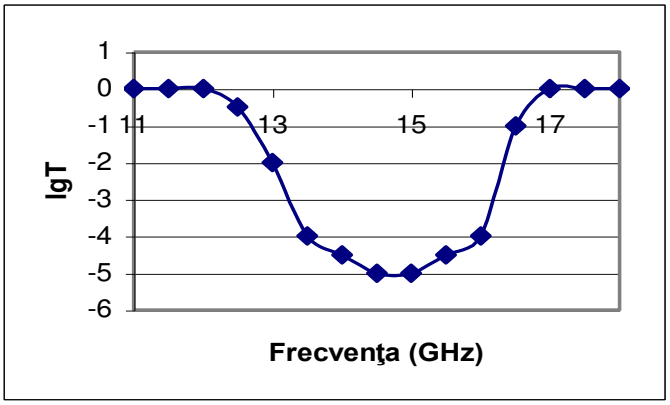


Figura 5. 1

O altă structură cu bandă interzisă fotonică a fost realizată prin gravarea unor bare de siliciu prin tehnici de litografiere. Această structură are avantajul că poate fi fabricată mai uşor şi permite atingerea unor benzi de frecvenţe interzise de până la 500 GHz. ($\lambda \sim$ 0,6 mm).

În prezent se fac cercetări în scopul obţinerii unor cristale fotonice pe bază de GaAs cu banda interzisă situată în domeniul infraroşu, adică la lungimi de undă cu valori de ordinul μm. Tehnica folosită, propusă de Yablonovitch, constă în crearea unor canale cilindrice cu un diametru de ordinul fracţiunilor de micrometru prin

bombardarea cu un fascicul de ioni a unui cristal de GaAs prin intermediul unei măşti de Au.

Pentru lungimi de undă şi mai mici, se caută structuri coloidale sau polimerice care pot prezenta structuri organizate spontan sau se încearcă tehnici de gravură electrochimică a siliciului sau a altor materiale[1]. Au fost realizate şi cristale fotonice din structuri de fibre optice, care au permis atingerea unor lungimi de undă de lucru de ordinul a 2,5 μm.

Aplicaţiile care se întrevăd pentru astfel de structuri sunt numeroase şi foarte importante. Astfel, se pot construi sisteme de emisie cu direcţionalitate foarte mare prin plasarea emiţătorului într-o cavitate realizată într-un cristal fotonic, prevăzută cu o ieşire bine direcţionată. De asemenea, folosind astfel de cavităţi drept cavităţi rezonante pentru un mediu activ laser, se poate obţine un laser cu semiconductor cu un randament foarte mare (laser fără prag). O altă aplicaţie este cea referitoare la realizarea unor antene cu direcţionalitate foarte bună şi cu pierderi minime, necesare pentru sistemele radar sau la comunicaţiile prin sateliţi.

Posibilitatea de suprimare a modurilor fotonice pentru anumite lungimi de undă poate permite inhibarea emisiei spontane şi, astfel, pe lângă laserii fără prag, este posibilă şi realizarea altor dispozitive, cum sunt diodele electroluminescente cu mod unic, ghiduri de undă în domeniul optic, etc. Astfel, având în vedere că benzile interzise fotonice împiedică propagarea fotonilor indiferent de unghiul de

[1] Cu această tehnică s-au obţinut cristale fotonice cu bandă interzisă în jurul a 5 μm (IR apropiat)

incidenţă, cristalele fotonice permit, într-adevăr, să se realizeze ghiduri de undă cu pierderi foarte mici şi care permit curburi mari, imposibil de eliminat în cazul circuitelor optice integrate. Alte aplicaţii promiţătoare se arată a fi diferitele filtre, polarizoare, substraturi pentru antene, etc.

În ultimul timp, domeniul de cercetare s-a lărgit, ca urmare a unei noi serii de cercetări. În unele din acestea, se arată teoretic şi se prezintă rezultatele experimentale care demonstrează că se pot obţine practic structuri bidimensionale de cristale fotonice cu perioadă mai mică, domeniul spectral fiind astfel extins până în regiunea vizibilă.

Având în vedere că periodicitatea structurii trebuie să fie comparabilă cu lungimea de undă a undelor electromagnetice a căror propagare se urmăreşte a fi împiedicată, realizarea structurilor cu benzi interzise fotonice în domeniul infraroşu sau vizibil necesită structuri cu periodicitate submicronică. Într-un sistem tridimensional, realizarea unor astfel de structuri s-a dovedit, cel puţin până acum, irealizabilă practic, dar structuri bidimensionale sunt posibil de obţinut. Într-o structură cu periodicitate bidimensională ca cea din figura 5.2, unda electromagnetică ce se propagă într-un plan perpendicular pe direcţia barelor se poate descompune în două componente polarizate pe direcţia câmpului electric (polarizare E), respectiv a câmpului magnetic (polarizare H), una dintre acestea având direcţia de-a lungul barelor. Benzile interzise ce apar în fiecare caz trebuie să se suprapună pentru a da naştere unei benzi interzise

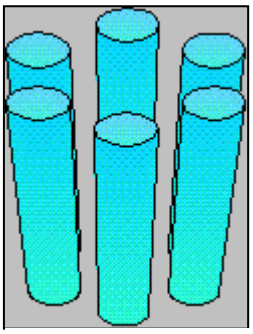


Figura 5. 2

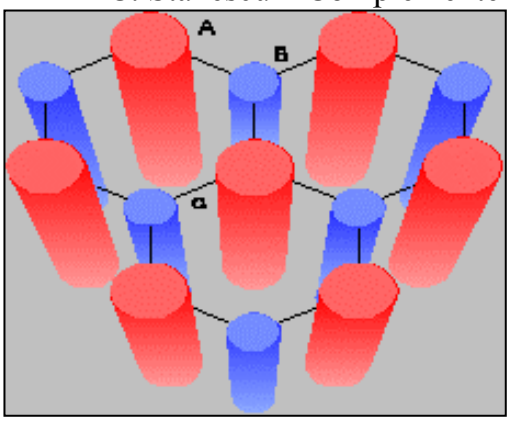


Figura 5. 4

absolute care împiedică propagarea luminii indiferent de polarizarea acesteia.

Cele mai potrivite structuri bidimensionale pentru cristale cu bandă interzisă fotonică sunt, conform lucrărilor citate, cele alcătuite din bare cilindrice paralele, aranjate într-o reţea Bravais hexagonală (figura 5.3), în care poziţiile în celula primitivă sunt de două tipuri, A şi B. Dacă poziţiile A sunt ocupate cu cilindri indentici iar poziţiile B sunt neocupate, se obţine structura triunghiulară. Dacă atât poziţiile A cât şi cele B sunt ocupate cu cilindri identici, se obţine structura de tip **grafit** (figura 5.2), iar dacă poziţiile A şi B sunt ocupate de cilindri diferiţi (ca formă sau natura materialului) se obţine structura de tip **nitrură de bor** (figura 5.4).

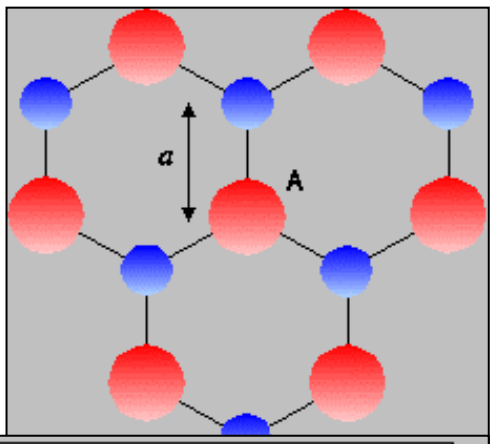


Figura 5. 3

Folosind o structură de tip **grafit** cu bare de GaAs, s obţine benzi interzise absol domeniul optic sau infraroş 5.5). De exemplu, în infra interzisă fotonică centrată l bare cilindrice de GaAs, c

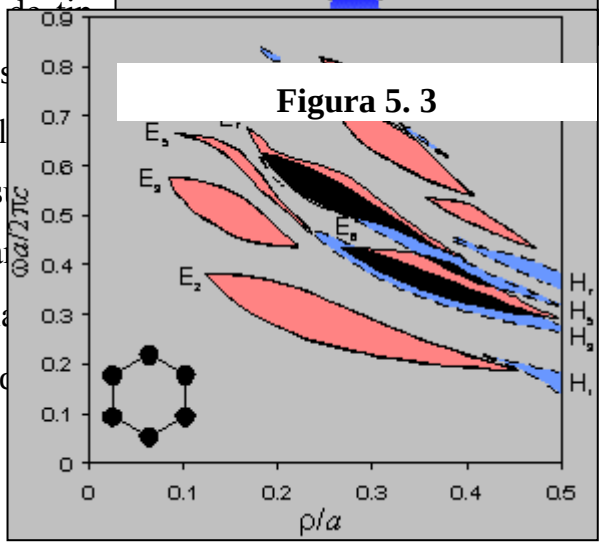


Figura 5. 5

distanţa a = 0,50 μm. De asemenea, cu structuri de reţele de bare hexagonale din oxid de aluminiu s-au obţinut materiale cu bandă interzisă fotonică în domeniul microundelor (27 ÷ 75 Ghz) în care atenuarea este mai mare de 30 dB.

6. Proprietăţi optice ale unor materiale solide şi lichide

Mediul de propagare a luminii poate avea anumite caracteristici, după cum el este:

- liniar, dacă mărimile de material ε, μ, σ nu depind de $\vec{E}$ şi $\vec{H}$;
- omogen, dacă ε, μ, σ nu depind de poziţia în mediu;
- izotrop, dacă ε, μ, σ nu depind de direcţia aleasă în mediu (sunt mărimi scalare);
- conservativ, când fenomenele electromagnetice au loc reversibil (mediul este disipativ când fenomenele se produc ireversibil, cu generare de entropie);
- nedispersiv, când indicele de refracţie nu depinde de lungimea de undă (mediul este dispersiv când indicele de refracţie al său depinde de lungimea de undă a radiaţiei care îl străbate).

Mediul ideal este un mediu liniar, omogen, izotrop, conservativ şi nedispersiv. Vidul este un mediu ideal, neutru şi dielectric.

Mediul neutru are densitatea volumică de sarcini electrice, ρ , nulă, ($\rho = 0$) iar *mediul dielectric* este caracterizat de valoarea nulă a conductivităţii electrice ($\sigma = 0$), adică mediul respectiv nu este parcurs de curenţi electrici, fiind un mediu izolator.

Medii dielectrice

Mediile dielectrice sunt acele medii care nu dispun în interiorul lor sau la suprafaţă de sarcini electrice libere. Comportarea mediului dielectric la trecerea unei unde electromagnetice prin el este

caracterizată de parametrii ε (permitivitate electrică) şi μ (permeabilitate magnetică). Cum, în general, pentru medii dielectrice, μ este practic constant şi egal cu μ_0, rămâne numai ε, care este o mărime dependentă atât de material, cât şi de frecvenţa undei.

Ca urmare a acestui fapt, propagarea undelor electromagnetice într-un astfel de mediu are anumite caracteristici specifice:

- viteza de propagare a undei se reduce de n ori faţă de cea de propagare în vid: $v = c/n$;
- lungimea de undă, λ, se reduce şi ea, corespunzător, faţă de cea în vid, λ_0: $\lambda = \lambda_0/n$;

Cristalele dielectrice prezintă două regiuni principale de absorbţie rezonantă:

- regiunea corespunzând vibraţiilor optice ale reţelei, situată în infraroşul îndepărtat, tipic la lungimi de undă mai mari decât 10 μm;
- regiunea tranziţiilor electronice, situată de obicei în ultraviolet, în special dacă $E_g \approx 4 \div 10$ eV.

Existenţa acestor regiuni de absorbţie rezonantă implică modificări pronunţate în dispersie, reflectivitate şi absorbţie. Efectele asupra reflectivităţii apar în mod special pentru vibraţiile reţelei cristaline, determinând apariţia aşa-numitului domeniu *reststrahlen*[1].

[1] Dacă radiaţia provenită de la un corp negru este reflectată repetat pe suprafeţe confecţionate dintr-un anumit material cristalin, o regiune îngustă de lungimi de undă este filtrată, ea fiind eliminată din radiaţia iniţială; această regiune corespunde maximului de reflectivitate al materialului. Domeniul respectiv este numit *reststrahlen* (radiaţie reziduală, în limba germană).

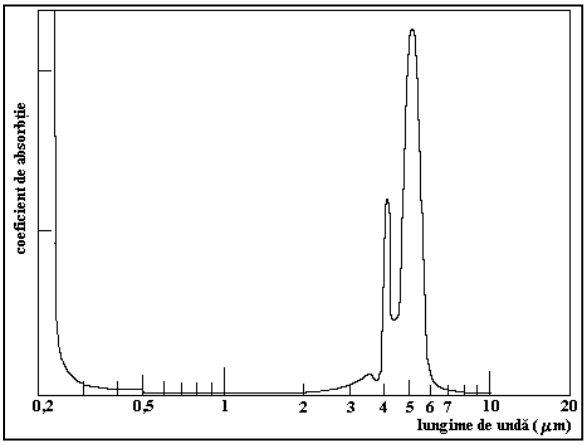


Figura 6. 1

Comportarea coeficientului de absorbţie se poate vedea pe un caz tipic, cel al diamantului, în figura 6.1 sau, pe un alt caz tipic, cel al cuarţului (figura 6.2). În ambele cazuri este vorba de izolatori, prezentând benzi de absorbţie în domeniul ultraviolet îndepărtat, caracteristice vibraţiilor reţelelor cristaline cu legătură covalentă.

O altă categorie de dielectrici este cea a cristalelor ionice, în special halogenurile alcaline.

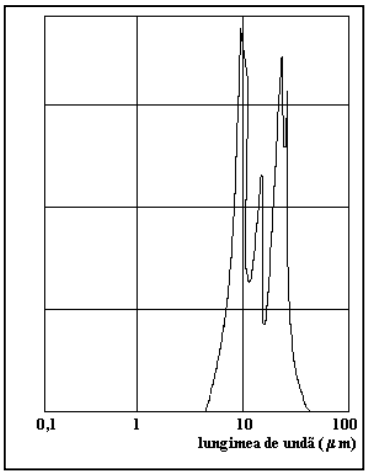


Figura 6. 2

Aceste materiale cu bandă interzisă largă, prezintă o regiune de absorbţie corespunzătoare tranziţiilor electronice în domeniul ultraviolet îndepărtat. Din punctul de vedere al reţelei, ele prezintă puternice oscilaţii de dipol, ca urmare a cărora spectrul de absorbţie este intens, relativ simplu şi poate fi extins peste cea mai mare parte a domeniului infraroşu. Variaţia indicelui de refracţie al acestor materiale cu lungimea de undă, deci dispersia, este puternică în domeniul vibraţiilor reţelei şi în domeniul tranziţiilor electronice intrinseci şi este practic inexistentă în regiunea dintre aceste două domenii.

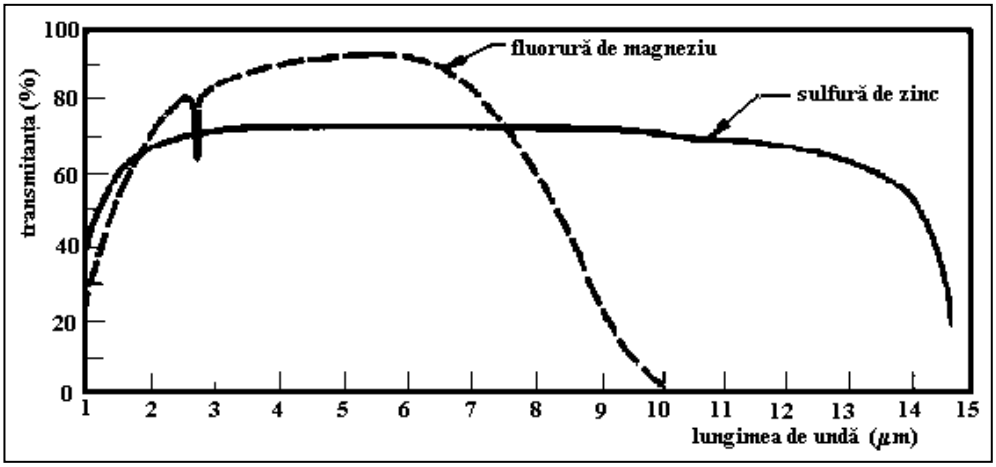


Figura 6. 3

Această regiune intermediară este caracterizată de transparenţă, aşa cum se poate vedea în figurile 6.3, 6.4, 6.5 şi 6.6, unde se poate constata, de asemenea, că regiunile de dispersie anormală coincid practic cu domeniul de transparenţă foarte redusă.

În practică, importanţă deosebită au acele materiale care, prin proprietăţile lor optice (indice de refracţie, reflectivitate, transmitanţă, absorbţie, etc.) pot fi folosite în diferite dispozitive optice şi optoelectronice.

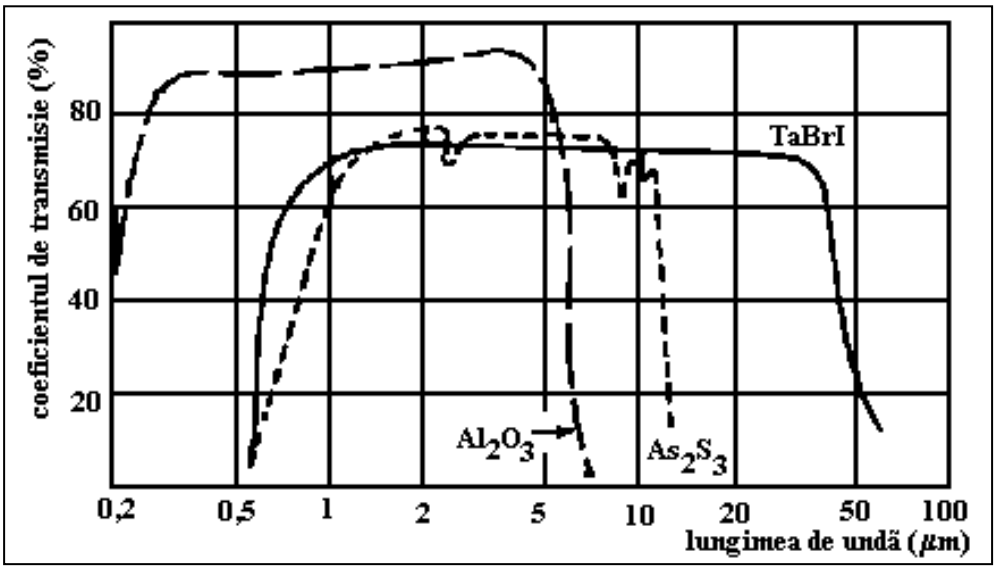


Figura 6. 4

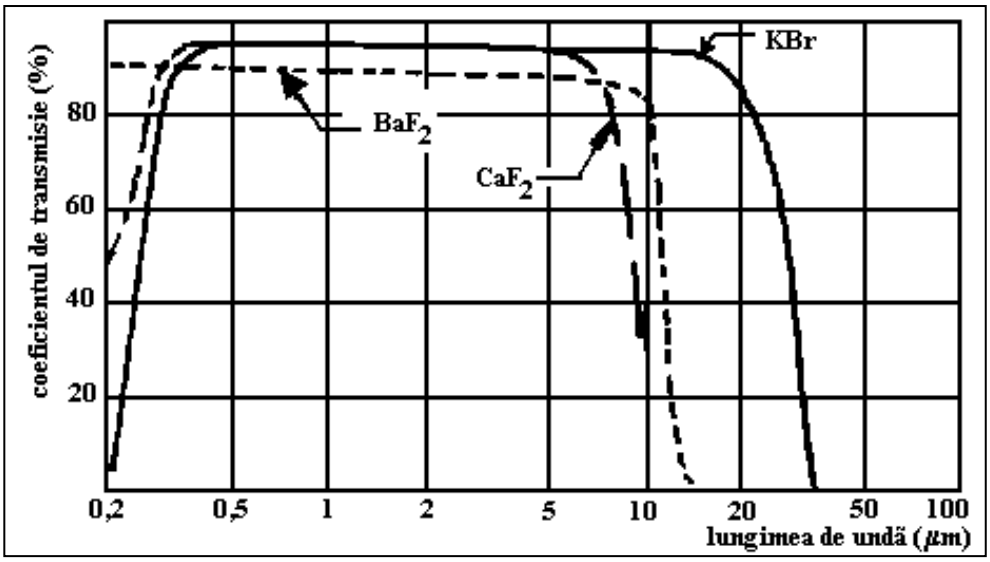


Figura 6. 5

Astfel de substanţe sunt iodura-bromura de taliu (KRS-5), Al_2O_3, As_2O_3, fluorura de magneziu, sulfura de zinc, care au regiuni de transparenţă selectivă specifice, ele fiind utilizate la construirea prismelor pentru diferite domenii spectrale, ferestre de laseri, lentile, conectori optici, medii de stocare, etc.

Calitatea unui component optic este rezultatul propriei istorii:

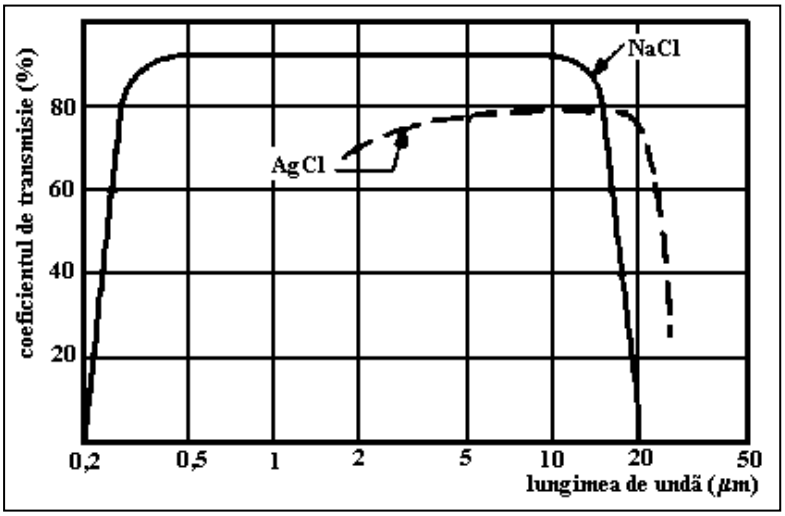


Figura 6. 6

puritatea materialelor, condiţii de creştere, de finisare, etc. Pentru tehnologia laser, este necesară o

caracterizare foarte precisă a acestor materiale. Particularităţile unor metode optice de investigare a cristalelor, privitoare la efectele de dispersie, absorbţie şi transmisie sunt de importanţă deosebită şi constituie teme de cercetare permanentă.

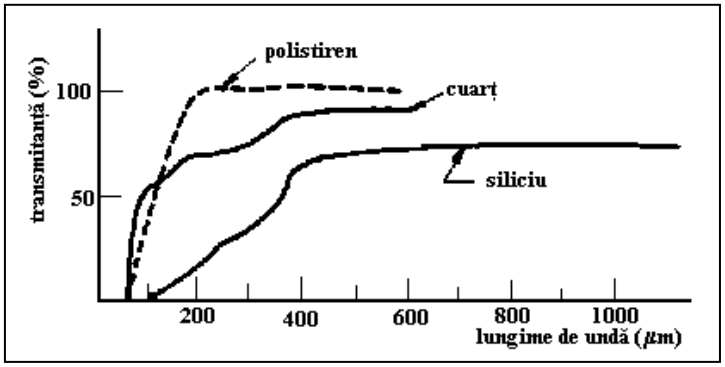


Figura 6. 7

Curbele reprezentate în figurile anterioare reprezintă efectul vibraţiilor optice ale reţelei doar parţial, adică doar pentru domeniul lungimilor de undă mici al regiunii de rezonanţă ionică. Dincolo de această regiune, adică în cele mai multe cazuri în domeniul submilimetric al spectrului, materialele devin din nou transparente, aşa cum se poate vedea în figura 6.7, care descrie transmitanţa în infraroşul îndepărtat pentru cuarţ, siliciu şi polistiren.

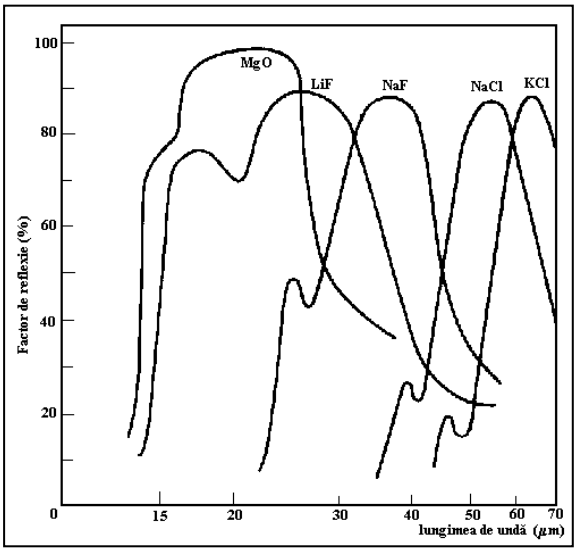


Figura 6. 8

Din punct de vedere al reflectivităţii, comportarea cristalelor ionice în domeniul infraroşu se poate vedea în figura 6.8, care arată că spectrul de reflexie

al acestor materiale prezintă un maxim pronunţat, corespunzând frecvenţei de rezonanţă optică.

Măsurătorile de reflectivitate arată de asemenea prezenţa unor maxime în domeniul benzii de absorbţie intrinsecă a materialului, în general în domeniul 500 ÷ 2500 Å.

Fibre optice

Fibra optică reprezintă un ghid de undă care permite propagarea luminii în condiţii optime, bazându-se în funcţionarea sa pe principiul reflexiei totale interne. Ea este formată în principiu dintr-un cilindru de material dielectric transparent, cu indicele de refracţie mai mare decât cel al mediului exterior.

Reducerea atenuării în fibra optică (de la 1000 dB/km în 1960 la sub 0,2 dB/km în prezent) şi dezvoltarea altor dispozitive optoelectronice (în special laserul şi dioda electroluminescentă cu semiconductori emiţând în domeniul spectral la care fibra prezintă o absorbţie minimă) au permis dezvoltarea foarte rapidă a aplicaţiilor fibrelor optice, în special în telecomunicaţii, tehnica de calcul şi medicină.

În prezent se utilizează în special fibre monomod funcţionând la 1,3 μm şi, mai ales după 1989, la 1,55 μm, acestea prezentând avantaje evidente faţă de sistemele de transmisie clasice: atenuare redusă, insensibilitate la interferenţe electromagnetice externe de frecvenţe joase, bandă de trecere largă, permiţând debite importante, etc. Singura problemă majoră în prezent este cea legată de trecerea de la dispozitivele optice la cele electronice şi invers.

Principalele fenomene legate de propagarea undelor electromagnetice prin fibra optică sunt cele de dispersie şi atenuare.

A. Dispersia se poete produce pe două căi:

1. Dispersia intramodală (cromatică) se produce pentru fiecare mod în parte, ca urmare a diferenţei dintre viteza de fază şi cea de grup a undei. Ea este datorată pe de o parte mediului optic al fibrei (dispersie de material) şi, pe de altă parte, ghidului, mai exact caracteristicilor geometrice ale acestuia (dispersia de ghid).
2. Dispersia intermodală, întâlnită la fibrele optice multimod, este datorată faptului că diferitele moduri de propagare nu au aceeaşi traiectorie şi nici aceeaşi viteză de propagare. Astfel, un impuls luminos injectat în fibră se va lărgi pe măsură ce se propagă la distanţe din ce în ce mai mari, ceea ce înseamnă că, la un moment dat, două astfel de impulsuri succesive vor ajunge să se suprapună, fapt care duce la o pierdere de informaţie. Fibrele optice monomod nu prezintă acest tip de dispersie, motiv pentru care ele sunt utilizate în transmisiile la mare distanţă.

Dispersia totală a unei fibre optice este dată de suprapunerea celor două tipuri de dispersie. În fibrele monomod, se poate obţine o compensare între dispersia de material şi dispersia de ghid, astfel ca, pentru anumite lungimi de undă, dispersia totală este nulă sau foarte mică. Astfel, pentru fibrele din sticlă (SiO_2), dispersia devine nulă la $\lambda = 1{,}37\ \mu m$. Utilizând profiluri de variaţie radială a indicelui de refracţie corespunzătoare, se pot obţine fibre cu dispersie nulă la două valori ale lungimii de undă, între care dispersia are o valoare foarte mică (aşa-numitele fibre în W).

B. Atenuarea undei electromagnetice în fibrele optice este determinată în principal de două fenomene:

1. Difuzia (împrăştierea) radiaţiei în fibra optică optice este determinată în mod special de diferite neregularităţi în mediu, cu dimensiuni mai mici decât lungimea de undă (difuzia Rayleigh); Atenuarea intensităţii undei în acest caz este proporţională cu λ^{-4}, ceea ce reprezintă unul din motivele pentru care se lucrează la lungimi de undă mari (IR).
2. Absorbţia radiaţiei electromagnetice se produce ca urmare a interacţiunii dintre fotonii componenţi ai fasciculului de radiaţie cu electronii din mediul de propagare. În fibra optică se întâlnesc trei tipuri de absorbţie:
   - absorbţii fotonice urmate de tranziţii electronice între benzile de energie situate în domeniul ultraviolet (ca urmare a acestora, fibrele optice sunt opace în acest domeniu spectral);
   - absorbţii fotonice excitând vibraţii moleculare în siliciu, care prezintă un spectru complex în IR (numeroase picuri de absorbţie între 2 şi 25 μm); ca urmare a acestor procese, atenuarea în fibra optică din sticlă creşte rapid pentru lungimi de undă mai mari decât 1,7 μm, această valoare limită fiind însă mai ridicată pentru fibrele din materiale cum sunt halogenurile;
   - absorbţii pe impurităţi: ioni ai metalelor de tranziţie şi ioni OH, provenind din urme de apă; picul de absorbţie cel mai important, datorat ionilor OH, este situat la 1,39 μm, ceea ce

impune o concentraţie reziduală maximă în apă de ordinul a 10^{-7} .

Din considerentele prezentate mai sus, legate de fenomenele de dispersie şi atenuare în fibra optică, dar şi în funcţie de performanţele dispozitivelor optoelectronice, s-au conturat trei domenii (ferestre) de transmisie utilizate în comunicaţiile optice:

1. $0{,}8\ \mu m < \lambda < 0{,}9\ \mu m$.

   Acest domeniu nu prezintă un minim de atenuare sau dispersie (atenuarea fiind de 2 ÷ 3 dB/km) ci unui optim de utilizare a materialelor cele mai des folosite (SiO_2 şi GaAs), pentru care tehnologia este cel mai bine pusă la punct;

2. $\lambda = 1{,}3\ \mu$

   Această fereastră este situată la un minim relativ de atenuare (0,4 ÷ 0,5 dB/km) şi la un minim de dispersie cromatică;

3. $\lambda = 1{,}55\ \mu m$

În această fereastră se obţine minimul absolut al atenuării (0,15 ÷ 0,2 dB/km) însă dispersia cromatică se poate reduce numai folosind tehnologii costisitoare şi foarte moderne.

În afara fenomenelor analizate mai sus, în fibra optică se mai pot produce pierderi şi ca urmare a curburii şi a microcurburilor acesteia, precum şi la racordul ei cu alte elemente ale sistemului de transmisie.

Tipuri de fibre optice

Fibrele optice trebuie confecţionate din materiale care, pe lângă dispersie şi atenuare minime la lungimea de undă de lucru, trebuie să prezinte şi alte proprietăţi importante, cum sunt: ductilitatea,

transparenţa şi indicele de refracţie cu o anumită valoare impusă. Din această cauză, un număr redus de materiale pot fi folosite în acest scop: sticlele, materialele plastice şi lichidele. Dintre acestea, lichidele prezintă dificultăţi tehnice mari în utilizare, astfel că, în practică, se folosesc:

- fibre din SiO_2 cu miez dopat cu oxid de germaniu, utilizate ca fibre multimod în treaptă sau gradient al indicelui de refracţie sau fibre monomod, la lungimi de undă între 0,8 ÷ 1,6 μm şi atenuare minimă între 0,2 ÷ 2 dB/km, cu un minim la 1,55 μm. Ele au o rezistenţă mecanică bună şi sunt utilizate pentru transmisii la distanţe medii şi lungi.
- fibre optice din materiale plastice, din diferite materiale polimerice (polimetil-metacrilat, polistiren, etc.), care prezintă avantajul de a putea fi confecţionate cu diametre mari ale miezului (0,5 ÷ 1,5 mm), au apertură numerică mare (0,4 ÷ 0,6), maleabilitate, masă redusă, rezistenţă mecanică mare, necesitând conectică şi racorduri simple, costul unor astfel de sisteme fiind scăzut. Dezavantajele principale sunt transparenţa doar în domeniul vizibil şi atenuarea mai mare (0,1 ÷ 0,2 dB/m). Sunt utilizate numai în sisteme de comunicaţii la distanţă mică (< 50 m), şi în transmiterea şi vizualizarea imaginilor (endoscopie, microscopie, etc.) şi în alte aplicaţii care nu necesită lungimi mari.
- fibre de sticle fluorate (amestecuri sticloase de diverse fluoruri: de zirconiu, bariu, aluminiu, lantan, etc.), care au o

fereastră de transmisie în infraroşul mijlociu (2 ÷ 5 μm) şi un minim de atenuare foarte pronunţat (teoretic < 0,01 dB/km la 2,65 μm, practic, limitat de posibilităţile tehnologice actuale la 1 dB/km la 2,5 μm); prezintă o slabă rezistenţă mecanică şi un cost ridicat.

- fibre de sticlă din compuşi de sulf, seleniu, telur, cu transparenţă în infraroşul îndepărtat (atenuare de 1 dB/km la 10,6 μm); în prezent utilizarea acestui tip de fibră optică este foarte limitată.

Pentru a transmite informaţii este nevoie ca raportul semnal/zgomot să nu scadă sub un anumit prag. În cazul comunicaţiilor prin fibre optice, comunicaţii digitale, cum standardul obişnit impune o rată de erori de $1/10^9$ biţi, este necesar ca semnalul util să nu scadă sub nivelul de 500 fotoni/bit (pentru o radiaţie infraroşie cu lungimea de undă 1,5 μm). Considerând puterea optică medie a unei diode laser de ordinul a 1 mW (însemnând 10^{16} fotoni pe secundă), la un debit de informaţie de 1 Gbit/s corespunde un număr de 10^7 fotoni pe bit, ceea ce duce la faptul că, la o transparenţă de 95 %, pragul de 500 fotoni pe bit este atins după o distanţă de ordinul a 200 km.

Pentru extinderea distanţei peste aceste valori, se folosesc repetoare optoelectronice. Acestea sund alcătuite dintr-o fotodiodă care converteşte semnalul optic într-unul electric, un amplificator (amplificarea este însoţită şi de refacerea formei semnalului şi filtrajul zgomotului), un circuit basculant şi o diodă laser pentru conversia semnalului electric în semnal optic. Aceste repetoare determină însă o

limitare a debitului maxim transmis, limitare impusă de electronica folosită în construcţia acestora.

Din această cauză, repetoarele optoelectronice au început să fie înlocuite, începând cu sfârşitul anilor ’80, de amplificatoare optice cu fibră de sticlă dopată cu erbiu, care funcţionează pe un principiu analog cu cel al laserului (amplificare stimulată a radiaţiei). Amplificarea este datorată dezexcitării stimulate a ionilor de erbiu, inversia de populaţie fiind realizată prin pompajul optic cu ajutorul unei diode laser cu lungimea de undă de 0,98 μm sau 1,48 μm. Se pot obţine amplificări în putere de ordinul a $10^2 \div 10^4$. Avantajul acestor sisteme este că se elimină conversia optic-electric şi invers, care impune limitări severe. Pe de altă parte, cu astfel de dispozitive, mai multe canale optice de lungimi de undă diferite pot fi amplificate simultan.

Amplificatoarele optice au câteva calităţi esenţiale: insensibilitatea la tipul de polarizare a undei electromagnetice, absenţa distorsiunilor la amplificare, compatibilitatea cu fibrele optice standard (lipsa reflexiilor parazite), pierderi energetice minime la conexiuni, zgomot redus, insensibilitate la variaţii de temperatură într-un domeniu larg (- 40 °C ÷ + 60 °C), bandă de frecvenţe largă (100 ÷ 3000 GHz).

Un alt aspect al modernizării transmisiilor prin fibre optice este cel referitor la înlocuirea multiplexării temporale, realizate electronic, având limitări tehnologice sau economice, cu multiplexarea în lungime de undă (Wavelength-Division Multiplexing – WDM), la care realizarea practică este efectuată de componente optice pasive, în mod

asemănător cu descompunerea culorilor la trecerea printr-o prismă optică.

Aceste tehnici au totuşi şi ele limitări (10 Gbit/s la distanţe de cel mult 10000 km) datorită fenomenelor de dispersie (cromatică, neliniară, etc.).

Dispersia cromatică duce la limitarea debitului prin faptul că, cu cât acesta este mai ridicat, cu atât impulsurile sunt mai scurte şi mai apropiate unele de altele, ducând până la suprapunerea acestora şi la imposibilitatea decelării lor individuale.

Dispersia neliniară nu permite creşterea arbitrară a energiei semnalului pentru a diminua rata erorilor; peste un anumit prag al intensităţii, efectul dispersiei liniare duce la creşterea acestei rate.

Soluţia depăşirii limitărilor datorate dispersiei vine astfel din partea transmisiei solitonice. Impulsul luminos (pachetul de unde) este constituit din mai multe unde sinusoidale (moduri), fiecare caracterizată de o anumită amplitudine şi o anumită frecvenţă. Ca urmare a dispersiei cromatice, în timp pachetul de unde tinde să se destrame (are loc lărgirea temporală a lui). La intensităţi suficient de mari, se produce efectul electrooptic pătratic (efectul Kerr), care face ca indicele de refracţie al materialului (şi, deci, viteza de propagare a undei) să depindă de intensitate. Dacă acest efect este exploatat de aşa natură încât el să compenseze exact efectul de dispersie cromatică, impulsul se propagă fără deformare, conservându-şi integritatea: aceasta este “unda solitară” sau “solitonul”. Comunicaţiile solitonice au atins debite de 20 ÷ 100 Gbit/s, faţă de cele clasice, care sunt limitate la maxim 10 Gbit/s.

Alte limitări în funcţionarea sistemelor de comunicaţii prin fibre optice sunt cele legate de fluctuaţiile statistice în intensitatea semnalului, care determină un zgomot de fond parazit.

Medii conductoare

Prezenţa sarcinilor electrice libere, care caracterizează un mediu conductor, modifică profund comportarea undei electromagnetice în comparaţie cu cea din mediile dielectrice. În cazul ideal, când sarcinile electrice sunt complet libere, ecuaţia de mişcare a acestora nu conţine termeni de amortizare şi atunci răspunsul electronilor la acţiunea unui câmp electromagnetic periodic este o mişcare periodică cu amplitudine constantă. În cazul staţionar, electronul nu absoarbe energie, el fiind sursa reemiterii unei unde electromagnetice. Rezultă astfel că un mediu de conductivitate infinită este complet reflectător.

Mediile reale, cu o conductivitate finită, prezintă numai o reflectivitate parţială, restul energiei undei incidente fiind absorbită, într-o proporţie ce depinde de valoarea conductivităţii σ.

În concluzie, comportarea optică a mediilor conductoare este determinată de trei parametri: ε (permitivitatea electrică) şi μ (permeabilitatea magnetică) şi σ (conductivitatea electrică). Fiecare dintre aceştia sunt mărimi dependente atât de mediul conductor, cât şi de frecvenţă.

Pentru materiale cu σ foarte mare, se defineşte adâncimea de pătrundere ca fiind distanţa după care amplitudinea undei scade de e ori. În tabelul următor sunt prezentate valorile adâncimii de pătrundere

la diferite valori ale conductivităţii şi la diferite valori ale lungimii de undă pentru metale.

Tabel 6.1

$\sigma\ (\Omega\cdot m)^{-1}$	λ (m)	Z_0 (m)	1 – R
10^8	10^{-6}	$2{,}9\cdot10^{-9}$	$3{,}65\cdot10^{-2}$
	10^{-4}	$2{,}9\cdot10^{-8}$	$3{,}65\cdot10^{-3}$
	10^{-2}	$2{,}9\cdot10^{-7}$	$3{,}65\cdot10^{-4}$
10^7	10^{-6}	$9{,}16\cdot10^{-9}$	$1{,}15\cdot10^{-1}$
	10^{-4}	$9{,}16\cdot10^{-8}$	$1{,}15\cdot10^{-2}$
	10^{-2}	$9{,}16\cdot10^{-7}$	$1{,}15\cdot10^{-3}$
10^6	10^{-6}	$2{,}9\cdot10^{-8}$	$3{,}65\cdot10^{-1}$
	10^{-4}	$2{,}9\cdot10^{-7}$	$3{,}65\cdot10^{-2}$
	10^{-2}	$2{,}9\cdot10^{-6}$	$3{,}65\cdot10^{-3}$

Valorile conductivităţilor din tabel, 10^8, 10^7, 10^6, corespund, respectiv conductivităţii cuprului la – 84° C, fierului la 20° C şi mercurului la 67° C.

Din tabel se poate constata că, pe măsură ce adâncimea de pătrundere scade (odată cu creşterea conductivităţii), reflectivitatea R creşte, adică $\lim_{z_0 \to 0} R = 1$.

În practică trebuie ţinut seama şi de inerţia oscilatorilor electronici, care afectează puternic conductivitatea la lungimi de undă mai mici de 10^{-5} m.

Tabel 6.2

Metal	λ (μm)	n	κ	R calc. (%)	R exp. (%)
Al	0,492	0,68	4,80	90	91,2
	0,95	1,75	8,50	90	90
	2,0	2,30	16,5	98,4	95
	5,0	8,19	36,8	98,8	96
	12,0	33,6	76,4	99,1	98
Ag	0,226	1,406	1,107	19,8	20
	0,316	1,127	0,427	4,2	5
	0,492	0,123	2,72	94,3	93,3
	1,0	0,24	6,96	98,1	97,0
	2,0	0,68	13,7	98,5	97,8
	4,37	4,34	32,6	98,6	98,5
Au	0,508	0,908	2,075	54,3	50
	1,0	0,194	5,57	97,5	95,5
	2,0	0,56	15,4	99,1	96,5
	3,14	0,80	18,9	99,2	97,0
	4,83	1,83	33,0	99,3	97,2
Ni	0,50	1,54	2,975	59,7	60,8
	1,0	2,63	5,26	74,1	72,0
	2,0	3,70	8,54	84,4	83,5
Cu	0,5	1,098	2,341	55,5	43,7
	1,0	0,224	6,14	97,5	90,1
	2,0	0,25	11,7	97,1	95,5
	4,2	1,92	22,8	98,7	97,3
Fe	0,257	1,006	0,88	16,2	23
	0,508	1,382	1,495	30,2	55

În tabelul 6.2 sunt prezentate valorile indicelui de refracţie n şi ale indicelui de atenuare, κ, determinate din măsurători de polarizare, pentru diferite metale şi la diferite lungimi de undă, precum şi valorile respective ale coeficientului de reflexie determinat teoretic, în funcţie de n şi κ (μ = 1 la frecvenţele respective) şi experimental.

Se poate constata o bună concordanţă între valorile calculate, respectiv determinate experimental, ale coeficientului de reflexie la lungimi de undă mari, în general doar în infraroşul apropiat şi vizibil constatându-se diferenţe mai importante, datorate inerţiei electronice. Se poate arăta că, la aceste frecvenţe, amplitudinea oscilaţiilor electronice este mai mică decât drumul liber mediu, ceea ce duce la descreşterea conductivităţii şi deci a coeficientului de reflexie.

Se pot deduce soluţii localizate ale ecuaţiei omogene sau neomogene pentru unde electromagnetice în medii conductoare disipative sau nedisipative.

Absenţa forţelor care să determine localizarea electronilor de conducţie se reflectă în absenţa absorbţiei la rezonanţă. Astfel, la conductori, variaţia indicilor optici cu frecvenţa este mai gradată, predicţia teoriei bazate numai pe ecuaţiile lui Maxwell fiind foarte bine confirmată de rezultatele experimentale, mai ales în domeniul frecvenţelor din infraroşul apropiat. Totuşi, pentru mai bune rezultate, în special în domeniul vizibil şi ultraviolet, este necesară combinarea teoriei electromagnetice cu modelul electronilor liberi în cristale.

Astfel, utilizând această metodă, s-a constatat tranziţia de la comportarea opac-reflectătoare la transparenţă în domeniul ultraviolet.

Medii semiconductoare

Pentru semiconductori, la care conductivitatea este mică (~ 10 Ω·m), în tot domeniul optic adâncimea de pătrundere este mare (de exemplu, pentru germaniu, la care $\varepsilon = 16$, adâncimea de pătrundere este de ordinul a 1 cm).

Optic, semiconductorii se comportă calitativ ca mediile dielectrice, aşa cum se vede în figura 6.9, în care este reprezentată transmitanţa siliciului şi germaniului în domeniul infraroşu, reprezentare foarte asemănătoare cu cele din figurile 6.3 – 6.6.

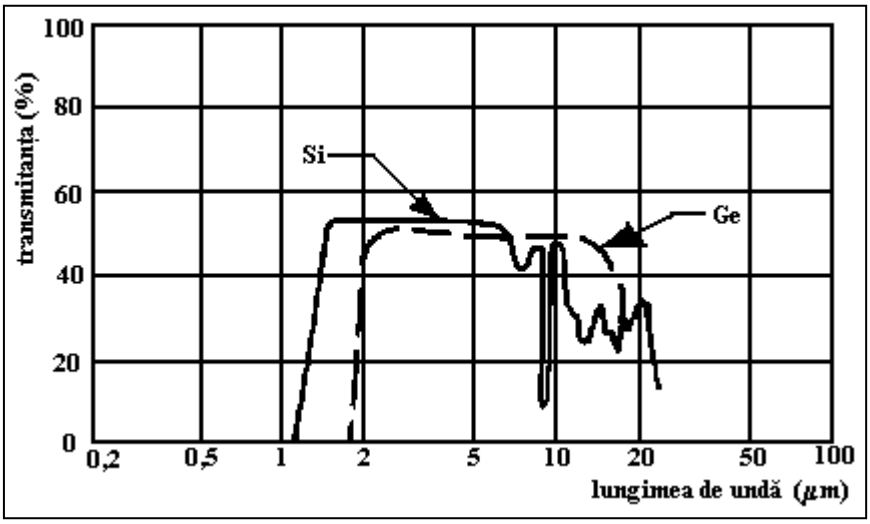


Figura 6. 9

Medii lichide. Cristale lichide

Structural, starea lichidă ocupă o poziţie intermediară între solide şi gaze, având în comun cu primele prezenţa unei relative coeziuni şi o densitate mare, iar cu celelalte proprietatea de curgere şi orientarea moleculară aleatorie.

Un model de util în studiul comportării optice a lichidelor este cel în care moleculele sunt presupuse în mişcare de oscilaţie în jurul unor poziţii de echilibru considerate fixe pe un interval mediu de timp, după care brusc configuraţia se schimbă pentru un nou interval de timp, în care poziţiile de echilibru sunt altele şi aşa mai departe. Acest

interval mediu de timp în care poziţiile de echilibru ale moleculelor rămân fixe este comparabil cu perioada oscilaţiilor moleculare.

Din acest motiv, starea lichidă se comportă din punct de vedere optic ca şi solidele amorfe, din care cauză ele de obicei nici nu sunt considerate separat de acestea în teoria fenomenelor de propagare.

Sunt totuşi unele aspecte specifice, cum sunt cele legate de absorbţia radiaţiei (analizate anterior) sau cele privitoare la activitatea optică (polarizarea rotatorie).

Există o clasă de structuri, reprezentată de anumiţi compuşi organici, care reprezintă o stare intermediară între lichide şi solidele cristaline. Aceste stări mezomorfe, numite în mod obişnuit cristale lichide, au proprietatea de curgere dar moleculele lor sunt orientate în anumite modele cu proprietăţi de periodicitate. Astfel, se deosebesc trei tipuri de structuri:

- *cristale lichide nematice* (structuri fibroase), ale căror molecule sunt aliniate într-o direcţie preferenţială;
- *cristale lichide smectice* (structuri "baloane de săpun"), în care moleculele nu sunt numai aliniate paralel ci, în plus, grupate în straturi discrete;
- *cristale lichide colesterice* (structuri elicoidale), în care aranjarea moleculelor prezintă o structură elicoidală, caracteristică esterilor colesterici. Straturile de molecule sunt orientate unidirecţional, direcţia de orientare progresând elicoidal.

Cele mai importante din punct de vedere optic sunt cristalele colesterice, care prezintă proprietăţi optice remarcabile sub trei aspecte.

Primul constă într-o activitate optică consistentă, datorată faptului că orice mică acţiune mecanică determină o rotaţie a direcţiilor de orientare ale dipolilor, evidenţiată printr-o ridicată sensibilitate optică a materialului colesteric la schimbări de temperatură, acţiuni mecanice sau alţi factori.

În al doilea rând, este de remarcat irizaţia pe care o prezintă materialele colesterice, semnificând existenţa unor regiuni spectrale de reflexie difuză în domeniul vizibil care depind de unghiul de incidenţă şi cel sub care se face observaţia.

În al treilea rând, este de remarcat la substanţele colesterice sensibilitatea cu care parametrii optici de reflexie şi polarizare răspund perturbărilor în aranjamentul molecular. Aceste perturbări pot fi produse chimic, prin expunerea la anumite substanţe gazoase, mecanic, electric, termic sau sub acţiunea radiaţiei electromagnetice.

Cristalele lichide se dovedesc şi medii neliniare cu proprietăţi deosebite.

Medii neliniare

Când un fascicul de lumină suficient de puternic străbate un mediu, se pot produce unele efecte optice neliniare, cum sunt:

1. *Redresarea optică*. În mediu apare un câmp electric static cu o intensitate proporţională cu cea a undei luminoase.
2. *Generarea armonicilor optice*. În mediul străbătut de o radiaţie de pulsaţie ω apar unde luminoase de pulsaţii 2ω (armonica I), 3ω (armonica a II-a), etc.

3. *Generarea parametrică*. Pe baza unei fracţiuni din energia undei luminoase de pulsaţie ω, în mediul străbătut sunt excitate noi unde luminoase de pulsaţie ω_1 şi $\omega - \omega_1$. Se poate obţine un acord continuu al pulsaţiei ω_1 în limitele $(0, \omega)$.
4. *Autofocalizarea fasciculului de lumină*. Dacă intensitatea undei luminoase atinge o valoare de prag, se constată contracţia fasciculului luminos, prin contrast cu propagarea unui fascicul într-un mediu ordinar, în care acesta se lărgeşte. În locul disipării, energia fasciculului se concentrează în limitele unui canal suficient de îngust.
5. *Difuzia stimulată a luminii*. Acest fenomen se manifestă în diferite moduri: difuzia Raman-Mandelstam-Landsberg stimulată (RMLS), difuzia Mandelstam-Brillouin stimulată (MBS). Când intensitatea undei luminoase de pulsaţie ω atinge o anumită valoare de prag, în mediu are loc o excitare, fie a vibraţiilor intramoleculare intense (RMLS), fie a undelor acustice intense (MBS). Interacţiunea dintre unda luminoasă şi astfel de tipuri de mişcare are drept efect apariţia undelor luminoase suplimentare (unde-satelit), de pulsaţie $\omega \pm n \cdot \omega_1$, unde $n = 1, 2, 3, \ldots$ şi ω_1 este frecvenţa caracteristică a vibraţiilor intramoleculare sau a vibraţiilor normale ale reţelei cristaline. În general, apar mai multe unde-satelit, a căror intensitate este comparabilă cu cea a undei iniţiale.
6. *Dispariţia pragului roşu al efectului fotoelectric*. Dacă intensitatea undei luminoase are o valoare suficient de mare, efectul

fotoelectric extern se produce şi la frecvenţe care sunt de mai multe ori mai mici pragului roşu, de pulsaţie ω_0.

7. *Opacizarea mediului*. Anumite medii optic transparente la o radiaţie relativ puţin intensă, devin opace la aceeaşi radiaţie dar de intensitate mult mai mare.
8. *Transparentizarea mediului*. Anumite medii optic opace la o radiaţie relativ puţin intensă, devin transparente la aceeaşi radiaţie dar de intensitate mult mai mare.
9. *Efectul de saturare*. Când o radiaţie luminoasă se propagă într-un mediu conţinând centri de inversie de populaţie, ea poate fi amplificată dacă procesul de emisie stimulată este preponderent faţă de cel de absorbţie. Pe măsură ce intensitatea radiaţiei creşte, populaţiile nivelurilor energetice între care au loc tranziţiile se egalează şi se observă un efect de saturaţie: creşterea intensităţii radiaţiei se încetineşte şi în final încetează.

Primul efect optic neliniar a fost observat în 1961 de către P.A. Franken: iradiind cu o radiaţie provenind de la un laser cu rubin (λ = 680 nm, roşu) un cristal de cuarţ, acesta a detectat o radiaţie ultravioletă reemisă de cuarţ, aceasta având lungimea de undă de 340 nm, deci o frecvenţă dublă faţă de cea a radiaţiei excitatoare. Acesta este efectul de dublare de frecvenţă (generarea armonicii a doua).

Creşterea frecvenţei radiaţiei electromagnetice prin dublarea de frecvenţă are numeroase aplicaţii în domeniul telecomunicaţiilor şi tratării-stocării informaţiei (prin creşterea densităţii de informaţie transmisă sau stocată, aceasta fiind proporţională cu frecvenţa purtătoarei).

Interacţia radiaţiei electromagnetice cu un mediu are loc în principal prin intermediul momentului electric dipolar al acestuia, care depinde de intensitatea câmpului electric exterior aplicat printr-o relaţie de forma:

$$P = P_0 + \alpha \cdot E + \beta \cdot E^2 + \gamma \cdot E^3 + \ldots \qquad (6.\ 1)$$

Primul termen, P_0, corespunde polarizării intrinseci a mediului, ceilalţi termeni corespund polarizării induse. Termenul de gradul I reprezintă polarizarea liniară, α fiind o constantă de material numită polarizabilitate liniară., β şi γ (nu se utilizează alţi termeni de ordin superior) fiind numiţi hiperpolarizabilitate pătratică, respectiv cubică.

La intensităţi relativ mici ale radiaţiei, numai termenul liniar determină comportarea optică a materialului (indicele de refracţie al acestuia). Domeniul opticii neliniare priveşte situaţiile când termenii de ordin superior nu mai pot fi neglijaţi (intensităţi mari ale radiaţiei electromagnetice).

Evident, în procesul descris, referitor la dublarea de frecvenţă, este vorba de un efect neliniar pătratic. Dacă E are expresia:

$$E = E_0 \cdot \cos\omega t,$$

$$P \sim E^2 \sim \cos^2 \omega t = \frac{1 + \cos 2\omega t}{2}$$

Evident, cu cât β este mai mare, cu atât intensitatea radiaţiei reemise, cu frecvenţă dublă faţă de cea a radiaţiei incidente, va fi mai mare. Analog se petrec lucrurile şi pentru termenul cubic.

Cele mai cunoscute substanţe anorganice cu proprietăţi neliniare sunt fosfatul de potasiu (KH_2PO_4) şi niobatul de litiu

($LiNbO_3$). Deşi ele sunt larg utilizate în dispozitive optoelectronice, în prezent tind să fie înlocuite cu materiale organice, cu proprietăţi neliniare mai bune (hiperpolarizabilităţi mai mari). Dintre acestea, o clasă importantă, cu perspective promiţătoare este cea a compuşilor organici conjugaţi, ale căror molecule prezintă o structură de forma unei succesiuni de legături carbon-carbon, alternativ simple şi duble. Ele au o mare flexibilitate chimică, prezintă un răspuns extrem de rapid (sub de 10^{-12} s). şi au coeficienţii β şi γ mult mai mari decât substanţele optic neliniare anorganice. Dacă o structură de tip polienă conjugată posedă la un capăt o grupare electronodonoare şi la celălalt o grupare electronoacceptoare, structura astfel obţinută prezintă o valoare foarte mare a lui β. Astfel de structuri sunt cunoscute sub numele de *poliene push-pull*. În funcţie de Δr (parametrul structurii, egal cu media diferenţelor lungimilor legăturilor consecutive) β poate avea diferite valori, cu un maxim pentru $\Delta r = 3 \div 5$ pm. Pe de altă parte, cu cât lanţul polienic este mai lung, cu atât efectul neliniar este mai puternic.

Aplicaţia principală a acestor materiale este în modulaţia electrooptică şi în schimbarea de frecvenţă a radiaţiei electromagnetice.

7. Cristale lichide şi aplicaţiile lor

Aşa cum se ştie, anumite substanţe nu prezintă obişnuita tranziţie solid-lichid, astfel încât, într-un domeniu de temperatură determinat se observă existenţa fazelor mezomorfe, intermediare între starea solidă şi cea lichidă. Aceste stări mezomorfe ale substanţei sunt stări particulare, pe care le prezintă unele corpuri, semnalate încă din 1889 de către Lehman şi cunoscute sub numele de cristale lichide.

Caracteristica principală a acestor materiale nu este starea lor mai mult sau mai puţin fluidă ci structurile lor foarte particulare.

Domeniile de existenţă ale cristalelor lichide sunt separate de domeniile de existenţă ale fazelor solide prin discontinuităţi ale majorităţii proprietăţilor fizice ale acestora.

Se disting trei mari categorii de cristale lichide:

1. cristale nematice (de la grecescul nema = fir)
2. cristale smectice (de la grecescul smegma = săpun)
3. cristale colesterice

Pentru a înţelege caracterul specific al acestor faze, este necesar să clarificăm caracteristicile profund distincte ale stării solide, respectiv lichide.

Solidul cristalin, a cărui structură prezintă o periodicitate tridimensională, este caracterizat de proprietăţi vectoriale cu caracter discontinuu. Particulele constituente ocupă locuri conform unei ordini de poziţie şi orientare în raport cu referenţialul celulei cristalografice.

Contrar solidelor cristaline, într-un lichid, particulele constituente (moleculele) sunt libere să se deplaseze aleator, lichidul

fiind caracterizat tocmai de dezordinea în poziţia şi orientarea acestor molecule. Faza lichidă este omogenă şi izotropă deoarece toate direcţiile din spaţiu sunt echivalente. Domeniul de stabilitate al fazei lichide corespunde întotdeauna unor temperaturi mai mari decât acelea corespunzătoare fazei cristaline.

Domeniul de existenţă al fazelor mezomorfe este întotdeauna cuprins între cele două situaţii extreme relative la starea cristalină, respectiv lichidă.

Cristalele lichide (cum sunt numite uzual stările mezomorfe) sunt caracterizate, ca şi cristalele, de o anizotropie a proprietăţilor lor, oricare ar fi condiţiile de formare. Această anizotropie este, de exemplu, revelată printr-o puternică birefringenţă a acestor medii, traducând orientarea ordonată a moleculelor. Totuşi, moleculele nu sunt caracterizate de o orientare ordonată tridimensională, ca cea dintr-un solid cristalin.

Aici se observă foarte clar poziţia intermediară a cristalelor lichide. Astfel, dacă solidul cristalin este caracterizat de ordonare a particulelor constituente atât ca poziţie cât şi ca orientare, iar lichidul prezintă o dezordine atât de poziţie cât şi de orientare, cristalele lichide prezintă o ordine de orientare concomitent cu o dezordine de poziţie a particulelor constituente.

1. Cristale nematice

În faza nematică, moleculele constituente au una din axa lor paralelă cu o direcţie dată (aranjare de tip “mănunchi de nuiele”). Totuşi, moleculele sunt repartizate statistic aleator, ca într-un lichid

ordinar. Ele se pot deplasa liber în toate sensurile, cu condiţia să păstreze axa paralelă cu direcţia de orientare dată. Acest fapt explică marea fluiditate a cristalelor nematice.

2. Cristale smectice

La cristalele smectice, ordinea de poziţie se păstrează numai pe o singură direcţie. Sistemul poate fi asimilat cu un ansamblu de straturi lichide bidimensionale stivuite unele peste altele la distanţe bine definite. Exemplul cel mai vechi din această categorie îl constituie săpunurile, dar sunt şi alte substanţe cu această structură, la care moleculele, de formă alungită, sunt aranjate în straturi paralele, de grosime de ordinul de mărime al dimensiunii moleculei (200 ÷ 300 nm). În interiorul fiecărui strat, orientarea axei moleculei este paralelă cu o direcţie dată. Dacă această direcţie este cea a stivuirii avem de-a face cu un cristal smectic A, pe când, dacă ea este înclinată faţă de direcţia de stivuire cu un unghi α variabil cu temperatura, avem de-a face cu un cristal smectic C. La cristalele smectice B se constată o periodicitate în interiorul fiecărui strat, ele prezentând rigiditatea unui solid cu două dimensiuni.

3. Cristale colesterice

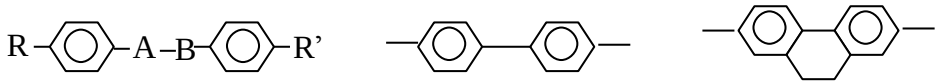
Acest tip de cristal lichid este analog celui de tip nematic, structura colesterică putând fi obţinută prin supunerea unui cristal cu structură nematică unei torsiuni în jurul unei axe perpendiculare pe direcţia de aliniere generală a moleculelor. Se obţine în acest fel o structură elicoidală.

Natura chimică a cristalelor lichide

Din punct de vedere al structurii chimice, se pot deosebi două categorii de astfel de substanţe:

a) Materiale termotropice

Din această categorie, materialele smectice şi nematice au molecule de unul din cele trei tipuri de mai jos:



bifenil dihidrofenantren

Radicalii R şi R' pot fi: C_nH_{2n+1} ; OC_nH_{2n+1} ; CO ; Br ; – C ≡ N , etc. iar gruparea A – B:

– CH = N – (benziliden amină);

– N = N – (azobenzen);

– C ≡ C – (tolan), etc.

Dintre cristalele colesterice termotropice, cele mai cunoscute sunt esterii de colesterol.

În general, structura moleculară a materialelor termotropice este constituită numai din mici molecule organice. Schimbările de fază sunt induse de variaţia temperaturii (solid → smectic → nematic → lichid).

b) Materiale liotropice

Structurile liotropice sunt în general constituite din molecule destul de lungi (lipide, fosfolipide, proteine, macromolecule) în soluţie într-un substrat lichid (de obicei apă).

Tranziţiile de fază pot fi induse prin variaţii de concentraţie a moleculelor în substrat. Aceste materiale sunt foarte sensibile la variaţiile de temperatură, care pot determina distrugerea structurii.

De obicei, într-un sens mai restrâns, când se vorbeşte de cristale lichide, se face referinţă numai la structurile termotropice.

Dintre materialele termotropice cel mai studiate se pot aminti :

1. Paraazoxianisol (PAA)

Este un material nematic cunoscut pentru proprietăţile sale şi studiat încă din al doilea deceniu al secolului al XX-lea, faza nematică fiind situată într-un domeniu de temperaturi destul de ridicate, fapt ce a determinat neutilizarea sa în aplicaţii practice.

2. p – metoxibenziliden p butilanilină (MBBA)

Acesta a fost primul material sintetizat (1969) cu proprietăţi nematice la temperatura mediului ambiant. Totuşi, în ciuda remarcabilelor proprietăţi, MBBA prezintă o relativă instabilitate chimică (oxidare, hidroliză), motiv pentru care în aplicaţiile practice a fost înlocuit de alte materiale: benzoaţi, bifenili, tolani.

3. Tereftal-bis-(p-butilanilină) (TBBA)

Acest material prezintă mai multe faze smectice, în funcţie de temperatură. Conform regulii generale, prima fază smectică obţinută plecând de la faza solidă este de tip B.

În ultimul timp, gama materialelor mezomorfe s-a diversificat foarte mult, fiecare producător industrial dezvoltând numeroase tipuri, în funcţie de aplicaţiile practice.

Proprietăţile remarcabile ale cristalelor lichide fac ca acestea să fie utilizate atât în cercetarea fundamentală cât şi în aplicaţii industriale.

Astfel, ele au proprietăţi optice cu totul speciale: cristalele nematice şi cele smectice sunt medii birefringente uniaxe. Cristalele colesterice, datorită structurii periodice a lor, determină reflexii Bragg în domeniul lungimilor de undă din vizibil. Ca urmare a acestor fapte, materialele respective pot fi utilizate ca detectori optici foarte sensibili.

Studiul mediilor parţial ordonate este posibil prin utilizarea cristalelor lichide. Starea lichidă şi fazele condensate, în particular cele întâlnite în biologie, pot fi mai bine cunoscute prin studierea interacţiilor moleculare pe distanţă scurtă şi lungă.

Studiul perturbaţiilor suferite de o fază mezomorfă sub acţiunea câmpului electric şi magnetic (efectul electrooptic şi efectul magnetooptic) face apel la utilizarea cristalelor lichide.

Cu o birefringenţă neegalată de alte substanţe birefringente ($\Delta n \sim 0{,}2$), comod de modulat ca urmare a fluidităţii, cristalele lichide sunt utilizate şi în studiul proprietăţilor optice ale mediilor uniaxe şi biaxe.

Aceste materiale sunt utilizate şi în studierea unor probleme de hidrodinamică şi electrodinamică, în studiul tranziţiilor de fază, în simularea unor procese elementare din membranele biologice, etc.

Puternica anizotropie a cristalelor lichide determină şi o puternică reactivitate a acestora sub acţiunea câmpurilor electrice sau magnetice, cu numeroase aplicaţii practice.

O proprietate deosebită pe care o au cristalele lichide este aceea de orientare preferenţială a moleculelor constituente sub acţiunea unui câmp electric sau magnetic exterior, care are loc într-un mod specific fiecărui material. Astfel, sub acţiunea unui câmp electric exterior, moleculele MBBA (cristal negativ) se orientează cu axa perpendiculară pe liniile de câmp, în timp ce moleculele de Nematel 105 (cristal pozitiv) se orientează cu axa paralelă cu liniile de câmp; sub acţiunea unui câmp magnetic, ambele materiale îşi orientează moleculele cu axa paralelă cu liniile de câmp magnetic.

Aplicaţii industriale ale cristalelor lichide

Principalele aplicaţii industriale ale cristalelor lichide se bazează pe modificarea proprietăţilor lor optice sub acţiunea fie a unui câmp electric (efect electrooptic), fie a căldurii (efect termooptic). Modificarea proprietăţilor optice este la rândul ei datorată modificărilor structurale induse de acţiunea cauzei respective.

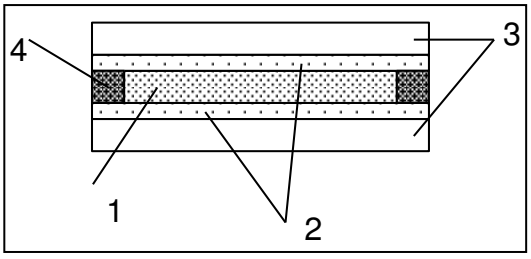


Figura 7. 1

Dispozitivul ce funcţionează pe baza efectului electrooptic se numeşte celulă cu cristale lichide, a cărei construcţie este prezentată în figura 7.1. Din această figură se poate observa construcţia celulei: stratul de cristal lichid (1), cu grosimea de 5 ÷ 100 μm, este plasat între două lamele de sticlă transparentă (3), cu grosimea de aproximativ ½ mm. Pe partea interioară a acestor lamele este depus un strat metalic foarte subţire

(2), care constituie electrozii pe care se aplică tensiunea electrică pentru crearea câmpului electric exterior. Aceşti electrozi, aflaţi în contact cu suprafeţele stratului de cristal lichid, au suprafaţa de o anumită formă, în funcţie de scopul în care este construită celula. Distanţierii (4) asigură etanşeitatea celulei şi rigiditatea acesteia.

Aşa cum am precizat anterior, sub acţiunea unui câmp electric exterior, moleculele cristalului lichid se orientează perpendicular sau paralel cu liniile de câmp. Să considerăm montajul din figura 7.2, în care o celulă ca cea descrisă mai sus, umplută cu un lichid nematic cu orientare perpendiculară pe liniile de câmp electric, se găseşte între un polarizor şi un analizor cu axele optice paralele. Dacă se trimite un fascicul de lumină pe direcţia axei sistemului, în lipsa unei tensiuni electrice aplicate pe celulă, acesta va trece prin sistem şi un observator aflat de partea cealaltă a acestuia va observa câmpul optic luminat. Aplicarea unei tensiuni pe electrozii celulei determină orientarea preferenţială a moleculelor cristalului lichid perpendicular pe direcţia câmpului şi comportarea optic activă a acestuia, fapt constatat prin întunecarea câmpului optic. Astfel, o rază de lumină polarizată ce traversează celula îşi roteşte planul de polarizare cu un unghi α, dat de relaţia:

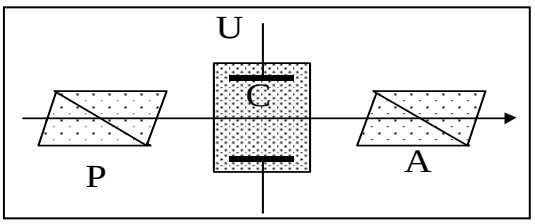


Figura 7. 2

$$\alpha = C \cdot d \cdot \lambda \cdot \Delta n = C \cdot d \cdot \lambda \cdot (n_o - n_e) \qquad (7.\ 1)$$

unde C este o constantă caracteristică celulei, d – distanţa dintre electrozi (grosimea stratului nematic), λ - lungimea de undă a luminii

şi Δn – birefringenţa celulei, care, la rândul ei, depinde de ordinea creată de orientarea impusă de câmpul electric, adică de tensiunea electrică aplicată pe celulă.

Un astfel de dispozitiv utilizat în lumină albă este un filtru optic (care poate fi, de exemplu, utilizat la afişajul în culori), iar dacă el este utilizat în lumină monocromatică poate constitui un modulator de lumină.

Un dispozitiv asemănător celui din figura 7.2 dar în care analizorul şi polarizorul sunt plasaţi la extincţie iar celula foloseşte un lichid nematic cu orientarea moleculelor paralel cu liniile de câmp electric aplicat poate fi folosit în aceleaşi scopuri. Trebuie precizat că, în ambele cazuri, lichidul nematic utilizat trebuie să aibă o rezistivitate mare.

Dacă cristalul lichid din celulă are o rezistivitate relativ scăzută, se poate obţine un efect de difuzie dinamică. Astfel, oscilaţiile moleculelor sub acţiunea unui câmp electric alternativ creează în mediu efecte turbionare, transformându-l într-un mediu difuzor de lumină.

Dacă cristalul lichid este nematic, timpul de orientare (intervalul de timp dintre momentul aplicării câmpului şi cel al stabilirii orientării finale a moleculelor) ca şi cel de revenire (intervalul de timp dintre momentul încetării aplicării câmpului şi cel al restructurării iniţiale a moleculelor) sunt comparabile şi de valori de ordinul a 100 ms. În acest caz, sistemul poate fi folosit la afişarea dinamică.

Dacă se foloseşte un lichid colesteric, timpul de revenire este mult mai mare decât cel de orientare (putând ajunge până la câteva zile), în acest caz dispozitivul putând fi folosit ca dispozitiv de memorare.

Un dispozitiv deja comun este afişorul cu 7 segmente, care, cuplat cu circuite logice, permite afişajul digital[1] (numeric). Acesta este alcătuit din 7 segmente (în fapt, 7 celule integrate într-un bloc unic) care formează cifra 8. Prin "aprinderea" numai a unora din aceste segmente se pot forma toate cifrele, de la 0 la 9 (figura 7.3)

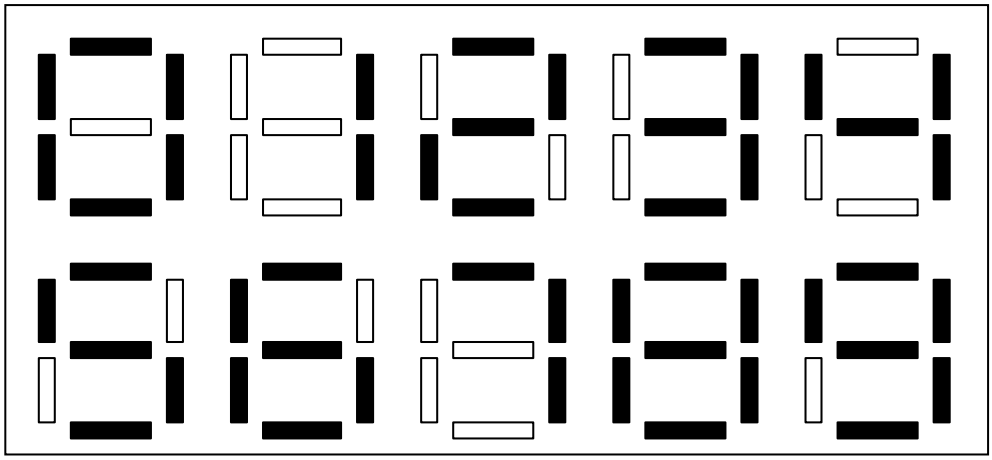


Figura 7. 3

În general, dispozitivele de afişare cu cristale lichide pot fi utilizate pentru afişarea prin transmisie (mai rar) sau prin reflexie.

Utilizarea cristalelor lichide în sistemele de afişare s-a răspândit foarte mult, în special în afişajul digital, ca urmare a consumului redus de energie electrică, a dimensiunilor mici şi a fiabilităţii mari a acestor dispozitive. În afişajul dinamic (imagini în mişcare, cum este cazul

[1] De la cuvântul englez "digit" = cifră

ecranelor de televiziune sau al monitoarelor calculatoarelor) alb-negru sau color, dispozitivele cu cristalele lichide au o utilizare mai restrânsă, datorită costului destul de ridicat, compensat doar de consumul mic de energie, ceea ce le face utile în aparatura portabilă.

În afara aplicaţiilor bazate pe efectele electrooptice, cristalele lichide se regăsesc şi în dispozitive a căror funcţionare se bazează pe efecte termooptice. Astfel, modificarea pasului elicei cristalelor colesterice sub acţiunea modificărilor de temperatură şi-a găsit aplicaţii importante. Aşa cum am arătat, un cristal colesteric iluminat în lumină albă reflectă lumină colorată, întrucât numai radiaţiile de lungime de undă dată de relaţia: $p \cdot \sin\theta = k \cdot \lambda$ (unde p este pasul elicei) vor fi reflectate în fază.

Cum p depinde de temperatură, culoarea stratului colesteric este şi ea dependentă de temperatură. Temperatura la care pasul elicei este de ordinul lungimii de undă se numeşte *temperatură sensibilă*.

În funcţie de natura cristalelor lichide sau a amestecurilor, s-au obţinut domenii de temperatură sensibilă de mai multe zeci de grade şi cu sensibilităţi care permit decelarea schimbărilor de culoare datorate unor variaţii de temperatură de ordinul unei miimi de grad.

Pe baza unor astfel de dispozitive, s-au dezvoltat aplicaţii în diferite domenii, cum sunt: măsurarea temperaturii cutanate şi detectarea tumorilor, transformarea imaginilor în infraroşu în imagine vizibilă colorată, practic instantaneu, controlul, reglajul şi stabilizarea temperaturilor în incinte, detectarea defectelor în metale prin detectarea viciilor de conductivitate termică, etc.

8. Substanţe şi materiale magnetice

Aşa cum este cunoscut, din punct de vedere al comportării magnetice, substanţele se împart în două mari categorii:

1. substanţe diamagnetice, formate din atomi care nu posedă moment magnetic propriu permanent şi având permeabilitatea magnetică relativă subunitară şi susceptibilitatea magnetică negativă ($\mu_r < 1$, $\chi < 0$); introduse într-un câmp magnetic exterior, ele prezintă o slabă magnetizare în sens invers sensului acestui câmp, magnetizare ce nu depinde de temperatură.
2. substanţe paramagnetice, formate din atomi care au un moment magnetic propriu permanent şi având permeabilitatea magnetică relativă supraunitară şi susceptibilitatea magnetică pozitivă ($\mu_r > 1$, $\chi > 0$); introduse într-un câmp magnetic exterior, ele prezintă o slabă magnetizare în acelaşi sens cu sensul acestui câmp, magnetizare puternic dependentă de temperatură (legea Curie[1], figura 8.2.a).

Există însă şi alte substanţe, care se deosebesc de cele de mai sus, prin faptul că atomii lor au un moment magnetic propriu permanent care prezintă aranjamente ordonate (orientare pe direcţii preferenţiale) chiar în lipsa unui câmp magnetic exterior. Posibilele aranjamente sunt prezentate schematic în figura 8.1. Astfel, cazul

[1] Fizician francez (1859-1906), cunoscut mai ales pentru cercetările sale în domeniul radioactivităţii naturale, pentru care a primit, în 1903, premiul Nobel, alături de soţia sa, Maria Sklodowska Curie şi de Henri Becquerel. Alte lucrări ale sale sunt în domeniul radiaţiilor infraroşii, al magnetismului, al simetriei cristaline.

reprezentat în figura 8.1.a este cel al substanţelor feromagnetice, atomii acestora fiind identici. Substanţele feromagnetice prezintă o magnetizare permanentă şi de valori mari. Cazurile din figura 8.1.b şi 8.1.c corespund situaţiei când substanţa este alcătuită din două subreţele cu orientare antiparalelă a momentelor magnetice. Dacă momentele magnetice ale celor două subreţele sunt egale în modul, ele se compensează reciproc, momentul magnetic total este nul, substanţa fiind în acest caz un antiferomagnetic; dacă momentele nu sunt egale în modul, compensarea nu se produce total, substanţa fiind în acest caz un ferimagnetic, ce prezintă, ca şi feromagneticii, un moment magnetic total nenul permanent. Ultimul caz, cel prezentat în figura 8.1.d, este cel al substanţelor helimagnetice, la care momentul magnetic al atomilor prezintă o orientare variabilă elicoidal.

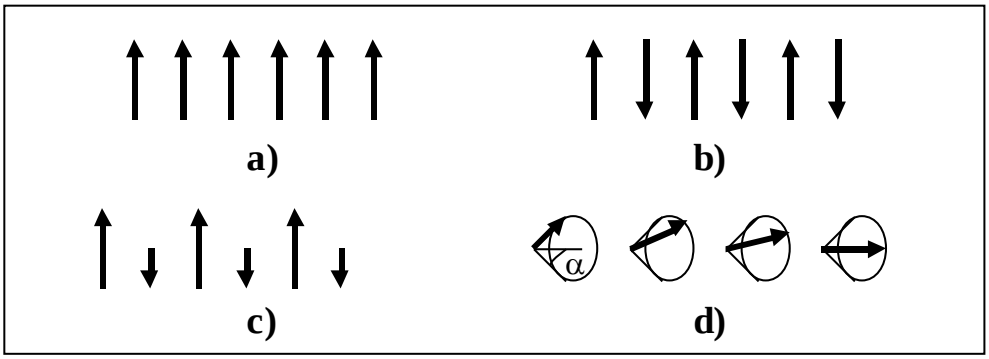


Figura 8. 1

Aşa cum am precizat mai sus, în afara stării diamagnetice, care este neinfluenţată de temperatură, celelalte stări prezintă o puternică dependenţă de temperatură. Astfel, susceptibilitatea magnetică a paramagneticilor depinde de temperatură după o lege de forma:

$$\chi = \frac{C}{T} \qquad (8.\ 1)$$

care reprezintă legea Curie şi în care C este constanta Curie (figura 8.2.a). La fero- şi ferimagnetici, aranjamentul ordonat spontan dispare la o temperatură caracteristică substanţei şi numită temperatură Curie, T_C, substanţa comportându-se peste această temperatură ca un paramagnetic obişnuit (figura 8.2.b).

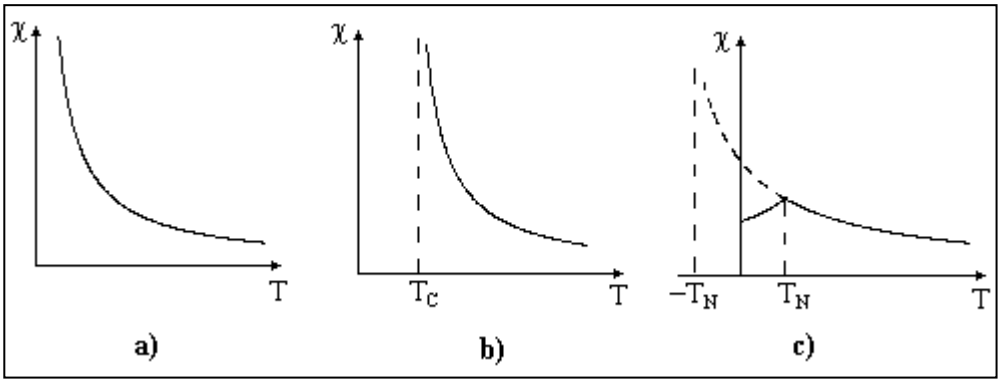


Figura 8. 2

Legea dependenţei susceptibilităţii magnetice de temperatură este de forma:

$$\chi = \frac{C'}{T - T_C} \qquad (8.\ 2)$$

ea reprezentând legea Curie-Weiss[1] pentru feromagnetici (în cazul ferimagneticilor expresia este mai complicată).

În cazul antiferomagneticilor, aranjamentul ordonat al momentelor magnetice atomice dispare la o temperatură caracteristică substanţei, numită temperatură Néel[2], T_N (figura 8.2.c). Peste această temperatură, susceptibilitatea magnetică are expresia:

[1] Fizician francez (1865-1940), unul din fondatorii teoriei clasice a magnetismului.

[2] Fizician francez, născut în 1904; elev al lui Weiss; laureat al premiului Nobel în 1970, pentru contribuţiile în domeniul magnetismului.

$$\chi = \frac{C''}{T + T_N} \qquad (8.\ 3)$$

Materialele cu proprietăţi magnetice cu posibile aplicaţii practice sunt numeroase, putând fi clasificate după diferite criterii.

Astfel, din punct de vedere al compoziţiei chimice, putem deosebi următoarele categorii de substanţe magnetice:

1. materiale magnetice naturale;
2. elemente chimice feromagnetice; Fe, Co, Ni;
3. aliaje ale elementelor chimice feromagnetice între ele sau cu alte elemente;
4. compuşi de forma M-N, unde M este unul din elementele Fe, Mn, Cr iar N un element fero-, feri- sau helimagnetic.
5. Elemente din grupa pământurilor rare (lantanide): Gd (feromagnetic), Dy, etc.
6. Compuşi de tipul L-M sau L-N, unde L este un element din grupa pământurilor rare iar M şi N un au aceeaşi semnificaţie ca mai sus;
7. Oxizi micşti ai Fe şi ai altui metal (ferite) sau ai Fe şi ai unui lantanid (granaţi).
8. Materiale magnetice transparente.

Să analizăm în continuare, pe scurt, principalele caracteristici şi aplicaţii practice ale acestor categorii de materiale magnetice.

1. Materiale magnetice naturale

Cele mai cunoscute materiale din această categorie sunt magnetita (Fe_3O_4), cunoscută încă din antichitate şi pirotina (Fe_2S_3).

Aceste substanţe sunt ferimagnetice, aşa cum a arătat Néel, în 1947, dar ele nu sunt utilizate în aplicaţii practice.

2. Elemente feromagnetice: Fe, Co, Ni

Principalele caracteristici ale acestor elemente sunt prezentate în tabelul 8.1.

Tabel 8.1

Element	Structură	Nr. vecini de ord. I	T_C (° C)	μ (μ_B)	$\frac{ge}{2mc}$	Electroni 3d + 4s
Fe	CVC	8	770	2,218	1,04	6 + 2
Co	HC CFC	12 12	1130	1,71 1,74	1,08	7 + 2
Ni	CFC	12	360	0,616	1,09	8 + 2

Analizând acest tabel, se constată că structura Fe este la temperatură ambiantă CVC, iar cea a Ni CFC. Cobaltul are structură HC, dar peste 500 °C structura sa trece în CFC. Acest element are şi un punct Curie foarte ridicat (cea mai mare valoare cunoscută a T_C). Prin adăugarea Co la alte substanţe feromagnetice, punctul Curie al amestecului creşte.

Magnetizarea are cea mai mare valoare la Fe (μ este momentul magnetic atomic, exprimat ca multiplu al magnetonului Bohr, μ_B).

Expresia $\frac{ge}{2mc}$ este aşa-numitul raport giromagnetic, adică raportul dintre modulul momentului magnetic şi modulul momentului cinetic al atomului (g este factorul Landé). Din valoarea acestuia se poate evalua contribuţia momentului de spin, respectiv a momentului orbital la momentul magnetic total al atomului. Valoarea determinată experimental pentru cele trei elemente arată că principala contribuţie este datorată spinului electronilor din păturile incomplete, momentele orbitale ale acestora contribuind doar cu un procent sub 10 %.

3. Aliaje binare între Fe, Co, Ni

În graficul din figura 8.3 este reprezentată variaţia momentului magnetic atomic, μ, (exprimat în funcţie de magnetonul Bohr, μ_B), în funcţie de concentraţia celui de-al doilea component (Co sau Ni) al aliajelor Co-Ni, Fe-Ni şi Fe-Co. Pentru aliajul Co-Ni, se observă o scădere practic liniară a lui μ de la $1{,}6\cdot\mu_B$ la $0{,}6\cdot\mu_B$ odată cu creşterea concentraţiei de Ni de la 0 la 100. O comportare asemănătoare are şi aliajul Fe-Ni. Aliajul Fe-Co are o variaţie a lui μ care prezintă un maxim (mai mare decât valoarea lui μ corespunzătoare fiecărui component) pentru o concentraţie în jurul a 30 % Co. Acest tip de aliaj este utilizat la construirea pieselor polare ale electromagneţilor.

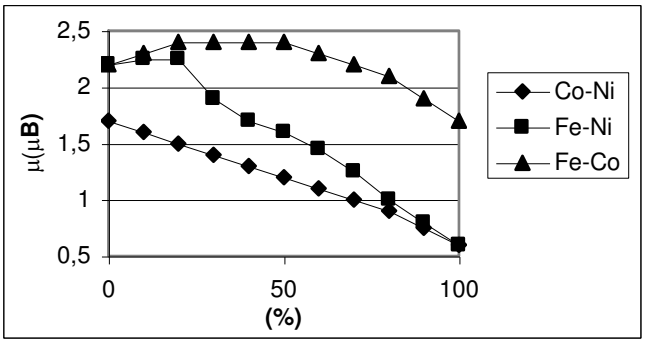


Figura 8. 3

Un aliaj cu proprietăţi foarte interesante este Co-Pt. În graficul din figura 8.4 sunt reprezentate dependenţele de concentraţia în Pt ale momentului magnetic atomic (exprimat tot în funcţie de magnetonul Bohr) şi, respectiv temperaturii Curie. Se poate constata că, odată cu creşterea concentraţiei de platină, momentul magnetic atomic mediu şi temperatura Curie scad practic liniar. Prin extrapolare, se poate determina

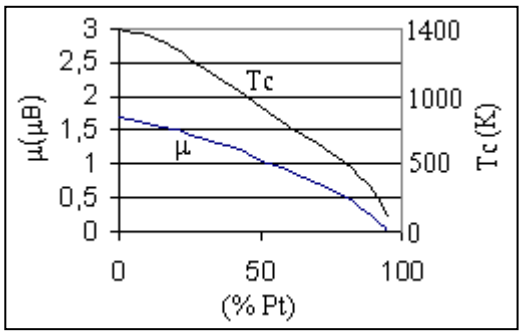


Figura 8. 4

momentul magnetic atomic al platinei pure ca fiind egal cu aproximativ $0,5 \cdot \mu_B$, apropiat de cel al nichelului, care este de $0,6 \cdot \mu_B$. Platina şi nichelul au acelaşi număr de electroni pe stratul incomplet d, egal cu 6. Deşi platina pură nu este feromagnetică, ea se comportă în acest fel atunci când este aliată cu nichelul.

O caracteristică importantă a acestor aliaje este faptul că, în ciuda simetriei structurii lor, de tip CVC, ele prezintă o energie de anizotropie foarte mare, ceea ce înseamnă că ele pot fi folosite pentru obţinerea unor magneţi permanenţi cu câmp coercitiv foarte mare.

Pentru obţinerea magneţilor permanenţi se folosesc şi alte aliaje, ale căror proprietăţi sunt prezentate în tabelul 8.2, unde B_r reprezintă inducţia remanentă, H_C – câmpul coercitiv iar produsul $B \cdot H_{max}$ reprezintă produsul energetic, ce caracterizează energia magnetică disipată pe ciclul de histerezis.

În ce priveşte aliajele Fe-Ni, acestea pot fi utilizate pentru obţinerea unei magnetizări mari sub acţiunea unui câmp slab (acestea prezintă o permeabilitate magnetică foarte mare). Proprietăţile acestor aliaje sunt puternic sensibile la tratamentul termic, pentru obţinerea unor calităţi deosebite fiind necesar de obicei un dublu tratament termic, constând într-o încălzire bruscă urmată de o răcire lentă. Aliajul Fe-Ni compus din trei părţi Ni şi una Fe cunoscut sub numele de permalloy este utilizat pentru confecţionarea ecranelor magnetice şi a miezurilor de transformator. Prin adăugarea la aliaje Fe-Ni a unor mici cantităţi de alte metale se obţine materialul cunoscut sub numele de supermalloy, a cărui permeabilitate magnetică de aproximativ 5 ori mai mare decât cea a permaloy-ului. Acesta este utilizat totuşi destul

de mult, ca urmare a unei insensibilităţi la tensiuni şi deformări mecanice foarte bune.

Tabel 8.2

Aliaj	Compoziţie (restul, până la 100 % este Fe)	B_r (T)	H_C (10^3·A/m)	$B \cdot H_m$ (10^{-8} T·A/m)
Alnico II	12% Al, 18% Ni, 13% Co, 6% Cu	0,73	44,6	1,3
Alnico V	14% Ni, 8% Al, 24% Co, 3% Cu	1,27	51,7	4,4
Ticonal XX	15% Ni, 7% Al, 34% Co, 4% Cu, 5% Ti	1,18	104,7	8,8
Pt-Fe	40% Pt	0,6	151,3	2,6
Platinax	50% Pt, 50% Co	0,64	382,2	7,3
Oţel	1% Mn, 0,9% C	1	4	0,16
Oţel cu tungsten	0,3% Mn, 0,7% C, 5% W	1,05	5,2	0,24
Oţel cu crom	0,4% Mn, 1% C, 3,5% Cr	0,95	5,2	0,24
Oţel cu cobalt	36% Co, 0,9% C, 3,5% Cr, 7% W	1	18,3	0,8

4. Compuşi ai Fe, Mn, Cr

Cei mai importanţi compuşi ai Fe cu proprietăţi magnetice sunt $FeBe_2$, Fe_2B, FeB, Fe_2C, Fe_4N, Fe_3P, Fe_2P, Fe_7S_8, etc. Elementul cu care se compune Fe este un diamagnetic, care se comportă ca un "diluant" al Fe, atomii acestuia neavând un moment magnetic propriu. Rezultă astfel un compus care este întotdeauna feromagnetic (cu excepţia Fe_7S_8, care este ferimagnetic), cu punctul Curie şi momentul magnetic atomic mediu mai scăzute decât ale Fe.

Dintre compuşii Mn cu proprietăţi magnetice, se pot aminti: $MnAu_4$, MnAs, MnBi, MnSb, $MnAlCu_2$, $MnSnCu_2$ (feromagnetici), Mn_4N, Mn_2Sb (ferimagnetici), MnP, $MnAu_2$ (helimagnetici), etc.

Aceştia prezintă un punct Curie (sau Néel) destul de coborât, cu excepţia compuşilor conţinând Al, care au $T_C \sim 300 \div 400$ °C. De asemenea, momentul magnetic atomic mediu este foarte mare, ceea ce face ca aceste materiale să fie folosite în construcţia magneţilor permanenţi (în special MnBi, care are şi o energie de anizotropie ridicată). MnBi este utilizat şi ca material pentru memoriile magnetice. Astfel, acest material este depus într-un strat subţire (~ 100 nm) astfel ca direcţia de magnetizare uşoară să fie perpendiculară pe planul stratului. Sub acţiunea unei radiaţii luminoase, stratul premagnetizat se încălzeşte local peste temperatura Curie şi magnetizarea spontană dispare. La încetarea acţiunii luminoase, zona se răceşte şi capătă o magnetizare în sens opus sub acţiunea câmpului demagnetizat al zonelor vecine. Suprafaţa unei astfel de zone poate fi redusă astfel încât diametrul său să fie de aproximativ 2 μm, ceea ce face ca densitatea de date stocate pe o astfel de suprafaţă să fie de $10^7 \div 10^8$ bit/cm^2. Ştergerea se poate face prin încălzirea şi răcirea într-un câmp slab paralel cu magnetizarea iniţială.

Compuşii Cr cu proprietăţi magnetice ce merită a fi amintiţi sunt CrTe şi CrO_2, amândoi feromagnetici. CrO_2 este utilizat la fabricarea benzilor magnetice, având performanţe superioare oxizilor de Fe.

5. Lantanide şi compuşii lor

Lantanidele au, toate, aceeaşi configuraţie electronică periferică, $5d^1\ 6s^2$, în timp ce stratul interior 4f se completează progresiv. Proprietăţile magnetice ale lantanidelor sunt determinate tocmai de aceşti electroni 4f. Primele lantanide sunt paramagnetice, cu susceptibilitatea crescătoare odată cu creşterea numărului de electroni

din stratul 4f. Această creştere este semnificativă pentru europiu, următorul element, gadoliniul (Gd), fiind feromagnetic. Lantanidele următoare au o comportare magnetică complexă, în principal helimagnetică, sau feromagnetică la temperaturi scăzute.

Cei mai importanţi compuşi ai lantanidelor din punct de vedere al comportării magnetice sunt cu Co, reprezentativ fiind $SmCo_5$, cu remarcabile proprietăţi de magnet permanent: câmp coercitiv de aproximativ $2 \cdot 10^6$ A/m, produsul energetic $B \cdot H_{max}$ de aproximativ două ori mai mare decât al aliajului Co-Pt şi $T_C \sim 700$ °C.

6. Ferite

Feritele propriu-zise sunt oxizi micşti de Fe III şi de un metal bivalent, cu formula (MeO, Fe_2O_3). Ionii O^{2-} formează o reţea CFC cu 32 de atomi în celula elementară; în această reţea, ionii metalici ocupă două tipuri de poziţii interstiţiale: tipul A, în care au 4 ioni de oxigen vecini şi tipul B, în care au 6 ioni de oxigen vecini. Nu toate poziţiile de tip B disponibile sunt ocupate. Într-o celulă elementară sunt ocupate 8 poziţii de tip A şi 16 de tip B. Aceste două tipuri de poziţii definesc două subreţele.

Din feritele simple se pot sintetiza ferite complexe, înlocuind o parte din cele două tipuri de ioni metalici cu alte tipuri de ioni metalici, favorizând în acest fel un comportament magnetic particular.

În general, feritele au temperaturi Curie ridicate, în jurul a 500°C. La temperatura ambiantă ele au o rezistivitate de ordinul $10 \div 10^5$ $\Omega \cdot$m, dar ea scade exponenţial.

Feritele sunt utilizate mai ales în domeniul de frecvenţe înalte, neavând practic pierderi prin curenţi Foucault. Aplicaţia de bază este

aceea de miez de transformatoare care lucrează în domeniul frecvenţelor înalte (unde radio ultrascurte şi chiar unde centimetrice).

7. Granate

Aceştia sunt oxizi micşti de Fe şi de lantanide, de formulă chimică ½ ($5Fe_2O_3$, $3L_2O_3$) sau $L_3Fe_5O_{12}$ (L reprezintă elementul lantanid), neconţinând decât ioni metalici trivalenţi. Aceste cristale cu structură cubică sunt ferimagnetici, cu un comportament analog celui al feritelor şi având temperatura Curie de aproximativ 290 °C. Ca şi feritele, sunt semiconductori cu proprietăţi deosebite la frecvenţe înalte şi, tot ca şi la ferite, proprietăţile magnetice pot fi modelate prin substituirea unor ioni metalici cu alţii.

8. Materiale magnetice transparente

Multe materiale semiconductoare cu structură de ferită sau granat sunt transparente în anumite domenii spectrale, în general fiind vorba de mici ferestre optice situate aproape întotdeauna în infraroşu. Astfel, granatul $Y_3Fe_5O_{12}$ are temperatura Curie de 287 °C, o magnetizare convenabilă şi este transparent în domeniul infraroşu în intervalul $1 \div 9$ μm. Acest domeniu de transparenţă este suficient pentru utilizarea materialului pe baza unor efecte electrooptice, cum este rotirea planului de polarizare sub acţiunea unui câmp magnetic aplicat.

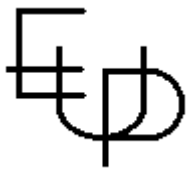
S-au sintetizat şi materiale transparente în vizibil, cum sunt: $RbNiF_3$, care este ferimagnetic şi perfect transparent în vizibil (T_C este însă doar – 134 °C), FeF_3 şi $FeBF_3$, care sunt antiferomagnetici prezentând efecte Faraday importante (T_C este 91 °C, respectiv 75 °C).

Bibliografie

1. G. Abbate, A.Ferraiuolo, P. Maddalena, L. Marrucci, E. Santamato, *Optical reorientation in cholesteric-nematic mixtures*, Liq. Cryst., 14, 1431, 1993
2. D.A. Akimov, G.Ferrante, N. I. Koroteev, M.Zarcone, A. M. Zheltikov, *Elementary classical analysis of optical harmonic generation and four-wave mixing in strong light fields*, SPIE Proceedings Vol. 2796, pp.167-178, 1996
3. A. Barra, D. Cassagne, C. Jouanin, Appl. Phys. Lett., 72, 627, 1998
4. F. Bibonne, Parneix J.P., *Propriétés orientationnelles et conductrices de polypyrroles mésomorphes*, J.Chim. Phys., 92, 795, 1995
5. E. R. Brown et al. Appl. Phys. Lett. 64, 3345, 1994
6. J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964
7. D. Cassagne, C. Jouanin, D. Bertho, Phys. Rev. B 53, 7134, 1996
8. D. Cassagne, C. Jouanin, D. Bertho, Appl. Phys. Lett., 70, 289, 1997
9. L.T. Cheng et al. J. Phys. Chem., 95, 10643, 1991
10. Li-Jen Cheng, Keung L. Luke, *Photorefractive semiconductors and applications*, SPIE Proceedings Vol. CR48, pp.251-275, 1994
11. N. Chiorcea, *Fizicienii laureaţi ai premiului Nobel*, Editura Teora, Bucureşti, 1998
12. O.V. Dedov, V.A. Krivoschekov, *Photoinduced extrinsic electrical conduction of nematic liquid crystal*, SPIE Proceedings Vol. 2796, pp.267-269, 1996
13. E. Desurvire, Physics Today, p.20, jan. 1994
14. J.L. Fergason, Scientific American, 211, No.2, 77, 1964
15. V. Fiumara, V. Galdi, V. Pierro, I.M. Pinto, *Efficient Numerical Analysis of Arbitrary Single-Mode Optical Fibers Using Padè Approximants*, IEEE Microwave and Guided Wave Letters, Sept. 1998
16. F. Gadot et al.., App. Phys. Lett., 71, 1780, 1997
17. P.G. de Gennes, *The Physics of Liquid Cristals*, Clarendon Press, Oxford, 1974
18. A.M. Glass, *Fiber optics*, Physics Today, oct. 1993
19. J. Goodenough, *Les oxides des métaux de transition*, Gauthier-Villars, 1972
20. C.B. Gorman, S.R. Marder, Proc Natl. Acad. Sci. USA, 90, 11297, 1993
21. U. Gruning et al. Appl. Phys. Lett. 68, 747, 1996

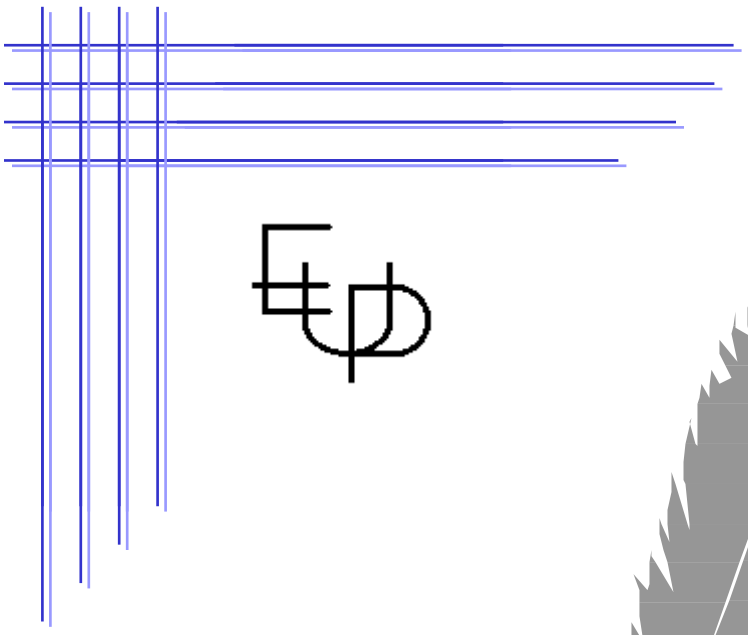
22. G. Guida, D. Maystre, G. Tayeb, P. Vincent, *Electromagnetic Modelization of Three-Dimensional Metallic Photonic Crystals*, Journal of Electromagnetic Waves and Applications, Vol. 12, No.9, p.1153, 1998 J.-P.
23. Hamaide, J. Chesnoy, J.-M. Lourtioz, *Solitons optiques et télécommunications transocéaniques*, Images de la physique, 1993, suppleément au Courrier du CNRS
24. G.H. Heilmeier, *Liquid-crystal display devices*, Scientific American, Apr. 1970, p.100
25. K.M. Ho et al., Phys. Rev. Lett. 65, 3152, 1990
26. K.M. Ho et al., Solid State Comm. 89, 413, 1994
27. Le Houe V., et al., *Application of Liquid Crystals to Microwave Frequency Agile Devices*, 6th Internat Conf on Ferroelectric Liquid Crystals, Brest, 1997
28. K. Inoue et al. Phys. Rev. B 53, 1010, 1996
29. J. Kamper, - *Cryoelectronics* - Cryogenics, no. 2, 1969 p. 20
30. Iam-Choon Khoo, *Liquid crystal nonlinear optics versus photorefractives*, SPIE Proceedings Vol. CR48, pp.3-32, 1994
31. D. Labiloy et al., Phys Rev. Lett., 79, 4147, 1997
32. M. Langenberg, et. al - *The Josephson effects* - Scientific American, no.5, 1966, p.30
33. S. H. Lee, J. Ma, S. Y. Fainman, J. E. Ford, *Applications of photorefractive materials for optical interconnects and storage*, SPIE Proceedings Vol. CR48, pp.163-203, 1994
34. R.S. Marder et al. Science, 263, 511, 1994
35. N. Mincu, V. Dolocan, C. Logofătu, I. Dinculescu, *Some aspects regarding characterisation of optical transparent materials*, Romanian Journal of Optoelectronics vol. 6. No. 2 Apr-June 1998
36. L.F. Mollenauer, Optics and Photonics News, apr. 1994, p.15
37. M. Navez, I. Peyches - Advances in glass technology –
38. S. K. O'Leary, L.S. Sidhu, S. Zukotinsky, J.M. Perz – *Optical absorbtion, disorder, and hydrogen in amorphous silicon* - Canadian Journal of Physics, vol. 74, Suppl. 1, p. 256-259, 1996
39. L.Marrucci, G.Abbate, S.Ferraiuolo, P.Maddalena, E.Santamato, *A new optical method for the measurement of viscous to elastic constant ratio in nematic liquid crystals*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 237, 39, 1993
40. F. Pessan, *Theoretical and experimental study of metallic photonic band-gap materials: a multiple scattering modeling* PIERS 98, Nantes, 1998
41. G. Saada, *Microscopie électronique des lames minces cristallines*, Mason, Paris, 1966

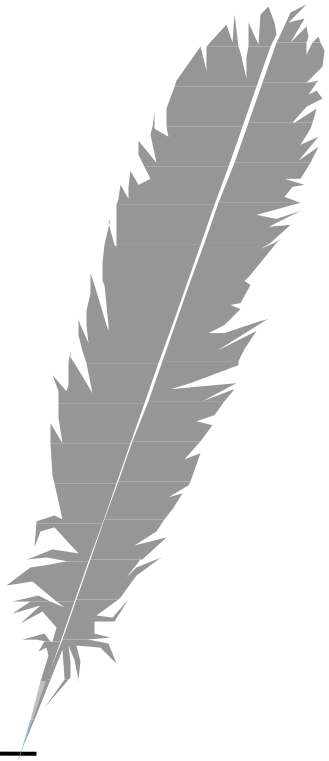
42. P. Sircar, V. Arvind, *Numerical analysis of optical fibers with arbitrary refractive index profile*, Journal of Electromagnetic Waves and Applications, Vol. 11, No.9, p.1213, 1997
43. M.Tamburrini, E.Ciaramella, and E.Santamato, *A new nonlinear optical method to measure the elastic anisotropy of a liquid crystal film*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 241}, 205, 1994
44. C.A. Timus, *Test methods for optical materials for IR lasers*, Romanian Reports in Physics, vol.47, No 6-7, 1996, p.603
45. F, Vicentini, et al., *Réseaux Tridimensionnels de Polymères Cristaux-Liquides*, G.D.R. 606, Cristaux Liquides en Géométrie Confinée,Garchy, 1997
46. G. Widawski et al. Nature 369, 387, 1994
47. J.J. Zanna, et al., *Synthèse et Etude du Comportement Dynamique d'Elastomères Cristaux Liquides*, 8ème Colloque d'expression française sur les cristaux liquides, Saint-Valéry sur Somme, 1997
48. J.J. Zanna, et al., *New Synthetis Way For Liquid Crystalline Elastomers Croslinked InThe Bulk*, PROCOPE Meeting, Strasbourg, 1997
49. J.J. Zanna, et al., *Dynamical characterization of mesomorphic networks*, PROCOPE Meeting, Strasbourg, 1997
50. J. Zarzycki, R. Mezard Phys. and Chemistry of glasses, 3 p.163, 1962
51. E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. 58, 2059, 1987
52. E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. 67, 2295, 1991
53. E. Yablonovitch, J. Opt. Soc. Am. B 10, 283, 1993
54. * * * Les Houches – Session XXXI – 3 Juillet – 18 Août 1978, *La Matière mal condensée*, North-Holland Publishing Company, 1979



Orice om care scrie sau vorbeşte în public, care este prin urmare obligat să adopte o anumită atitudine faţă de problemele pe care le tratează, sfârşeşte fără voia sa prin a fi prizonierul rolului pe care îl joacă şi nu se mai poate elibera de "personajul" pe care îl încarnează. Adeseori, şi fără a fi ipocrit, ideile pe care le are în sinea sa, acelea pe care le frământă în meditaţiile sale solitare, sunt destul de diferite de acelea pe care, din obişnuinţă sau din obligaţie profesională, le exprimă în exterior prin viu grai sau prin scris. În forul său interior el rămâne un cercetător care se nelinişteşte şi se îndoieşte, pe când în exterior el apare ca un magistru sigur de sine şi de ceea ce afirmă.

Louis de Broglie





ISBN 973-9450-18-0